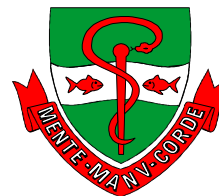




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA
DEPARTAMENTO DE ODONTOLOGIA RESTAURADORA



ANDRÉ LUIS FARIA E SILVA

Cirurgião-Dentista

**EFEITO DO MODO DE ATIVAÇÃO DE CIMENTOS
RESINOSOS DUAIS SOBRE A CINÉTICA DE
CONVERSÃO, PROPRIEDADES MECÂNICAS,
RESISTÊNCIA DE UNIÃO E GERAÇÃO DE TENSÕES.**

Tese apresentada à Faculdade de
Odontologia de Piracicaba, da Universidade
Estadual de Campinas, para obtenção do
Título de Doutor em Clínica Odontológica,
Área de Concentração em Dentística.

Orientador: Prof. Dr. Luís Roberto Marcondes Martins

Piracicaba

2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**
Bibliotecária: Marilene Girello – CRB-8ª. / 6159

Si38e	<p>Silva, André Luis Faria e. Efeito do modo de ativação de cimentos resinosos duais sobre a cinética de conversão, propriedades mecânicas, resistência de união e geração de tensões. / André Luis Faria e Silva. -- Piracicaba, SP : [s.n.], 2008.</p> <p>Orientador: Luís Roberto Marcondes Martins. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.</p> <p>1. Cimentação. 2. Materiais dentários. 3. Polimerização. I. Martins, Luís Roberto Marcondes. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título. (mg/fop)</p>
-------	--

Título em Inglês: Effect of activation mode of dual-cured resin cements on polymerization kinetics, mechanical properties, bond strength and stress generation

Palavras-chave em Inglês (Keywords): 1. Cementation. 2. Dental materials. 3. Polymerization

Área de Concentração: Dentística

Titulação: Doutor em Clínica Odontológica

Banca Examinadora: Luís Roberto Marcondes Martins, Carlos José Soares, César Augusto Galvão Arrais, Flávio Henrique Baggio Aguiar, Luis Alexandre Maffei Sartini Paulillo

Data da Defesa: 15-07-2008

Programa de Pós-Graduação em Clínica Odontológica



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Tese de DOUTORADO, em sessão pública realizada em 15 de Julho de 2008, considerou o candidato ANDRÉ LUÍS FARIA E SILVA aprovado.

PROF. DR. LUIS ROBERTO MARCONDES MARTINS

PROF. DR. CARLOS JOSÉ SOARES

PROF. DR. CÉSAR AUGUSTO GALVÃO ARRAIS

PROF. DR. FLÁVIO HENRIQUE BAGGIO AGUIAR

PROF. DR. LUIS ALEXANDRE MAFFEI SARTINI PAULILLO

Dedico este trabalho

Aos meus pais, Expedito e Ana Maria,
por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos desta caminhada,
dedicando seus esforços na minha formação
e possibilitando a minha dedicação à pós-graduação.

Mesmo distantes geograficamente,
estiveram sempre presentes em cada momento.

Vocês são exemplo para minha vida!

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A DEUS, pelo dom da vida e força concedida nos momentos mais difíceis desta caminhada. Sem que percebesse, trilhei caminhos melhores que os planejados. Obrigado por todas as pessoas que colocou na minha vida.

Ao meu irmão, Roberto César, pelo carinho, admiração e amizade.

Ao meu orientador, Beto, pelos ensinamentos, tanto profissionais quanto pessoais, e, principalmente, pelas chances ofertadas. Não apenas um orientador, mas também um grande amigo! Espero sempre contar com a sua amizade. Sempre faltarão palavras para expressar a minha gratidão por tudo que fez por mim.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Campinas, nas pessoas do Magnífico Reitor Prof. Dr. José Tadeu Jorge e vice-reitor Prof. Dr. Fernando Ferreira Costa;

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, nas pessoas do diretor Prof. Dr. Franscisco Haiter Neto e do diretor associado Prof. Dr. Marcelo de Castro Meneghim;

Ao Prof. Dr. Jacks Jorge Junior, coordenador dos cursos de Pós-graduação, e à Profa. Dra. Renata Cunha Matheus Rodrigues Garcia, coordenadora do curso de Pós-graduação em Clínica Odontológica;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão de Bolsa e Auxílio à Pesquisa que proporcionaram a minha manutenção em Piracicaba e a realização deste trabalho, respectivamente;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da Bolsa nos primeiros meses de Doutorado;

Ao Prof. Dr. Evandro Piva, da UFPEL, pela amizade e por disponibilizar o espectrômetro em que foi realizado parte desta tese. Agradeço também aos seus orientados, Giana e Fabrício, por toda ajuda.

Ao Prof. Dr. Roberto Ruggiero Braga, da FO-USP, e sua orientada, Letícia Boaro, pela ajuda e por ceder a máquina de ensaios universais do laboratório daquela faculdade para execução de parte do projeto desta tese;

Aos amigos Joãozinho e Rafael (Foguinho) pela hospitalidade concedida durante a minha estada em Pelotas para desenvolvimento de parte desta tese;

À Profa. Dra. Vanessa Arias, pela ajuda na análise estatística deste trabalho;

À Pollyana pelo carinho e amor compartilhado nos últimos meses;

À Luciana e toda sua família.

Aos colegas do curso de doutorado em Dentística, Fernanda, Thiago e Paulo César, e aos demais colegas da área de Dentística, incluindo os que por aqui passaram, Débora, Ricardinho, Grace, Celso, Fabinho, Alessandra, André Carioca, Denise, César, Vanessa Cavalli, Vanessa Ruiva, Jansen, Marcelo Santista, Andréa, Larissa Cavalcante, Larissa Fragoso, Cristina, Ana Paula, Vanessa Bueno, Cristiane, Cláudia, Leonardo, Maria, Adriano, Cíntia, Marina, Thaiane, Giuliana, Lucinha, dentre outros, pela convivência e ajuda nos momentos mais difíceis;

Aos professores da área de Dentística, Prof. Dr. José Roberto Lovadino, Prof. Dr. Luís Alexandre M. S. Paulillo, Profa. Dra. Gisele M. Marchi Baron, Prof. Dr. Marcelo Giannini e Prof. Dr. Flávio Henrique Baggio Aguiar, pelos ensinamentos durante o curso de mestrado e doutorado;

Aos amigos de outras áreas da FOP, Felipe (Gaúcho), Vinícius Hipólito, Vanessa Tramontino, Ricardo Vaz, Foguinho, Wiliam, dentre outros, pela amizade;

Aos professores que participaram da minha banca de qualificação, Profa. Dra. Vanessa Galego Arias, Prof. Dr. Luis Alexandre Maffei Sartini Paulillo e Prof. Dr. Mário Fernando de Góes, pelas valiosas contribuições para este trabalho;

Aos meus amigos nas repúblicas que passei, Marcelo Santista, Jansen, Bruno Gurgel, César Arrais, Paulo Simamoto, Caio, Bernardo e Ricardinho, pela convivência, companheirismo e por se tornarem a minha família em Piracicaba;

Aos meus companheiros e amigos, colegas de orientação, Murilo, Paulo Vinícius e Paulo César, por todo apoio, ensinamentos e momentos de descontração proporcionados;

Aos funcionários da Área de Dentística, Mônica e Pedro Justino, pela atenção dispensada e disponibilidade em ajudar;

À Mara, por cuidar de mim e do meu apartamento em Piracicaba;

Ao amigo Luis Antônio, pela amizade de Montes Claros que aumentou em Piracicaba e por ter dividido comigo o seu apartamento nos meus últimos meses nesta cidade;

Aos meus amigos de Montes Claros e a todas as pessoas que participaram desta conquista, contribuindo para a realização deste trabalho, direta ou indiretamente, meu agradecimento.

“Ser um empreendedor é executar os sonhos, mesmo que haja riscos.

É enfrentar os problemas, mesmo não tendo forças.

É caminhar por lugares desconhecidos, mesmo sem bússola.

É tomar atitudes que ninguém tomou.

É ter consciência de que quem vence sem obstáculos triunfa sem glória.

É não esperar uma herança, mas construir uma história...”

Augusto Cury

RESUMO

Durante os procedimentos de cimentação de restaurações indiretas e pinos intra-radiculares usando cimentos resinosos, a polimerização apropriada do cimento é essencial para o sucesso clínico da restauração. Entretanto, o potencial de polimerização dos componentes de ativação química e por luz de cimentos resinosos duais demonstra ser muito variável. Em adição, o rápido aumento da viscosidade causado pela fotoativação pode inibir a polimerização ativada quimicamente e reduzir o grau de conversão (GC) final. Assim, os objetivos deste estudo foram avaliar o efeito da fotoativação (ausência, imediata ou tardia) de três cimentos resinosos duais (Enforce, RelyX ARC e Panavia F) sobre: 1 – cinética de taxa de polimerização (T_p); 2 – resistência à tração diametral (RTD) e rigidez relativa (RR); 3 – tensão de contração de polimerização (TC); 4 – resistência máxima à tração (RMT) e 5 – resistência de união ao cisalhamento (RU). Para este último, o tempo do teste (10 minutos ou 24 horas) também foi avaliado. A fotoativação aumentou o GC para todos os cimentos resinosos. A ativação tardia melhorou o GC para o Enforce, reduziu para o RelyX ARC e para o Panavia F. Entretanto, este modo de ativação reduziu a T_p para todos os cimentos. O Panavia F apresentou a mais lenta reação de polimerização e os menores GC quando usado na ausência de fotoativação. O uso do ED Primer com este cimento aumentou o GC para todos os modos de ativação. A ausência de fotoativação reduziu a RTD apenas para o Panavia F. Para a fotoativação tardia, o RelyX ARC mostrou maior RTD que os outros cimentos. Para RR, não houve diferença entre os modos de ativação, mas o RelyX ARC mostrou maiores valores que o Panavia F para fotoativação imediata. A ausência de fotoativação gerou as menores TC e a fotoativação imediata levou aos maiores valores. Para os cimentos, o RelyX ARC mostrou maior TC que o Panavia F. Não houve efeito do modos de ativação na RMT. Os menores valores de RMT foram encontrados para o Panavia F. O RelyX ARC apresentou os maiores valores de RU e o Panavia F os menores. A fotoativação dos cimentos aumentou a RU, independentemente do momento em

que foi realizada. Os corpos-de-prova testados após 24 horas apresentaram maiores valores que aqueles avaliados após 10 minutos.

Palavras-chave: Cimentação, materiais dentários, polimerização.

ABSTRACT

During the cementation procedures of indirect restorations and intraradicular posts using resin cements, proper polymerization of the luting material is essential for the clinical success of restorations. However, the polymerization potential of chemically cured and light-cured components of commercially available dual-cured cements was found to vary greatly. In addition, the rapid increase in viscosity caused by light-activation may inhibit the chemically induced polymerization and reduce the ultimate degree of conversion (DC). Therefore, the aims of this study were to evaluate the effect of the light-activation (absence, immediate or delayed) of three dual-cured resin cement (Enforce, RelyX ARC and Panavia F) on: 1 – kinetics and rate of polymerization (Rp); 2 – diametral tensile strength (DTS) and relative rigidity (RR); 3 – polymerization shrinkage stress (SS); 4 – ultimate tensile strength (UTS) and 5 – shear bond strength (BS). For latter, the testing times (10 minutes or 24 hours) were also evaluated. Light-activation improved the DC for all resin cements. Delayed light-activation improved the DC for Enforce, reduced it for RelyX ARC and Panavia F. However, this activation mode reduced the maximum Rp for all cements. Panavia F presented slower polymerization reaction and the lowest DC when used in the absence of light-activation. The use of ED Primer with this cement increases the DC for all activation modes. The absence of light-activation reduced the DTS only in Panavia F. For delayed light-activation, RelyX ARC showed higher DTS than the other cements. For RR, there was no difference between the activation modes, but RelyX ARC presented higher values than Panavia F for immediate light-activation. The absence of light-activation generated the lowest SS and the immediate light-activation led to the highest values. For the cements, RelyX ARC showed higher SS than Panavia F. The activation mode had no effect on UTS. The lowest UTS values were found for Panavia F. RelyX ARC presented the highest BS values and Panavia F the lowest. Light-activation of the cements improved the BS,

independently of the time that this was done. The specimens tested at 24 hours presented higher values than those evaluated at 10 minutes.

Key-words: Cementation, Dental Materials, polymerization.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Cimentos resinosos.....	5
2.2 Reação de polimerização.....	9
2.3 Propriedades Mecânicas.....	16
2.4 Tensão de contração.....	21
2.4 Resistência de união.....	27
3 PROPOSIÇÃO.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Cinética de conversão.....	41
4.2 Tração diametral e rigidez relativa.....	46
4.3 Resistência máxima à tração	49
4.4 Tensão de contração de polimerização	51
4.5 Resistência de união ao cisalhamento.....	55
5 RESULTADOS.....	61
5.1 Cinética de conversão.....	61
5.2 Tração diametral e rigidez relativa.....	79
5.3 Resistência máxima à tração	80
5.4 Tensão de contração de polimerização	81
5.5 Resistência de união ao cisalhamento.....	84
6 DISCUSSÃO.....	93
7 CONCLUSÕES.....	111
REFERÊNCIAS.....	113

1. INTRODUÇÃO

A utilização de restaurações indiretas em porcelana ou compósito tem crescido consideravelmente nos últimos anos. Isto se deve às melhorias nas propriedades mecânicas desses materiais restauradores (Raigrodski 2005; Leinfelder 2005) e ao aprimoramento dos sistemas de cimentação adesiva, utilizando cimentos resinosos associados ou não a sistemas adesivos e *primers*. Este último fator contribuiu para uma melhor união das restaurações indiretas à estrutura dental, promovendo maior segurança aos clínicos no momento da cimentação (Krämer *et al.*, 2000; Kugel & Ferrari, 2000).

Em relação ao modo de ativação da reação de polimerização, os cimentos resinosos são classificados em de ativação química, física (fotoativados) ou de dupla-ativação, também chamados de cimentos duais. Estes foram desenvolvidos buscando conciliar as vantagens dos cimentos fotoativados, maior estabilidade de cor e controle do tempo de trabalho, com a possibilidade de polimerização mesmo na ausência de luz, principal vantagem dos cimentos ativados quimicamente. Entretanto, diversos trabalhos têm demonstrado que a maioria dos agentes de cimentação duais é dependente da fotoativação para alcançar grau de conversão (El-Badrawy *et al.*, 1995; Caughman *et al.*, 2001; Kumbuloglu *et al.*, 2004; Faria e Silva *et al.*, 2007) ou valores de dureza (Braga *et al.*, 2002a; Sigemori *et al.*, 2005) semelhantes em relação a situações em que são expostos à fonte luz fotoativadora. Isto demonstra que para estes cimentos resinosos, a fotoativação faz-se necessária a fim de se alcançar ótimas propriedades mecânicas e um melhor desempenho clínico.

Entretanto, Sharp *et al.* (2005) encontraram que para alguns destes cimentos resinosos, a sua utilização no modo dual, ou seja, ativação química e física, resulta em menor grau de conversão, e conseqüente redução das propriedades mecânicas, em relação quando os mesmos cimentos eram apenas

ativados quimicamente. Uma possível explicação é que a fotoativação do cimento aumenta viscosidade do material, à medida que ocorre a formação da rede polimérica, diminuindo a mobilidade do meio reacional e dificultando a movimentação dos componentes ativos responsáveis pela ativação química adicional da reação de polimerização (Rueggeberg & Caughman, 1993; Sideridou *et al.*, 2002). Teoricamente, a fotoativação destes cimentos depois de decorrido algum tempo da ativação química deste poderia contornar parte deste problema e aumentar o grau de conversão.

Assim, técnicas de fotoativação que aumentem as propriedades mecânicas dos cimentos resinosos podem ser de grande importância para a longevidade de restaurações indiretas. A melhora destas propriedades também aumenta a união dos cimentos resinosos aos substratos (Foxton *et al.*, 2002), além da retenção friccional das coroas protéticas, uma vez que reduz a incidência de falhas coesivas no agente cimentante. Além disto, o modo de ativação da reação de polimerização interfere na cadeia polimérica formada, com conseqüência nas propriedades mecânicas e no desenvolvimento de tensões de contração. Levando em consideração o alto fator de configuração cavitário (fator-C) em procedimentos de cimentação, as tensões geradas pela contração de polimerização do cimento também podem comprometer a união e, em última análise, a retenção da restauração (Braga *et al.*, 2002b).

Diante da grande variedade de cimentos resinosos duais disponíveis, da sua grande aceitação e dos resultados conflitantes relatados na literatura, com diferentes materiais apresentando comportamentos distintos, dúvidas ainda surgem a respeito da utilização destes materiais. Estas são principalmente relacionadas à capacidade destes materiais se polimerizarem efetivamente na ausência de luz, em situações em que a fotoativação não é possível ou comprometida. Quando a fotoativação pode ser realizada, parece consensual que esta deva ser feita logo após a inserção da peça protética sobre o cimento resinoso. Entretanto, diante do exposto acima, surgem também dúvidas se a fotoativação tardia de cimentos resinosos duais poderia influir em propriedades

importantes ao seu desempenho clínico. Assim faz-se importante avaliar a influência do modo de ativação da reação de polimerização, um fator que pode ser controlado pelo clínico, sobre o desempenho dos cimentos resinosos duais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cimentos resinosos

Os cimentos odontológicos funcionam como elo entre as restaurações indiretas e/ou retentores intra-radiculares e a estrutura dental preparada. Por vários anos, o cimento de fosfato de zinco foi o material mais utilizado nas cimentações protéticas. Apesar de suas limitações, particularmente em relação a sua alta solubilidade e ausência de união ao substrato e à restauração, o cimento de fosfato de zinco apresentou alto índice de sucesso ao longo dos anos. Creugers *et al.* (1994) fizeram uma meta-análise avaliando o desempenho de próteses parciais fixas cimentadas com cimento de fosfato de zinco e encontraram índice de sobrevivência de aproximadamente 75% após quinze anos.

Entretanto, com a evidente substituição das restaurações metálicas e núcleos metálicos fundidos por restaurações e pinos livres e de metal (*metal-free*), surgiu a necessidade de cimentos com propriedades mecânicas superiores e que possibilitassem a união ao substrato e ao material restaurador (Raigrodski, 2005; Leinfelder, 2005). Os cimentos ionoméricos, apesar das características adesivas ao substrato dental e propriedades mecânicas superiores às do cimento de fosfato de zinco, além de liberarem flúor, deixam a desejar em outros aspectos, principalmente em relação à sua opacidade, que pode comprometer a estética da restauração final (Gladys *et al.*, 1999). Diante deste quadro, a utilização de cimentos resinosos ganhou grande popularidade.

A utilização dos monômeros resinosos na odontologia começou no início do século XX com o desenvolvimento de ésteres derivados do ácido metacrilato, incluindo o metilmetacrilato (Peutzfeldt, 1997). Entretanto, este monômero, que se polimerizava por meio de reação de adição, só podia ser utilizado em próteses totais e restaurações indiretas. O desenvolvimento posterior do sistema de iniciação da reação de polimerização baseado no peróxido de benzoíla e amina terciária possibilitou a utilização do metilmetacrilato como

material restaurador estético (Peutzfeldt, 1997). Entretanto, este material apresentava alta contração de polimerização e coeficiente de expansão térmico linear inadequado, o que acarretava no aparecimento de fendas, infiltração marginal e, conseqüente, perda de restauração. Bowen (1956), em vista das limitações do metilmetacrilato, desenvolveu resinas epóxicas que apresentavam menor contração de polimerização e podiam ser utilizadas em restaurações diretas. Entretanto, a reação de polimerização destas resinas era muito lenta, comprometendo a sua utilização clínica.

O grande salto no desenvolvimento de materiais resinosos se deu com o desenvolvimento do monômero resinoso multifuncional Bisfenol glicidil dimetacrilato (Bis-GMA). Esse monômero é muito similar à resina epóxica, apresentando a substituição dos grupamentos vinílicos por grupamentos metacrilatos como principal diferença (Bowen, 1962). O Bis-GMA é uma molécula longa contendo um anel aromático no centro da cadeia e duplas ligações alifáticas de carbono nas extremidades. Estas duplas ligações se quebram durante a reação de polimerização, permitindo que o monômero se una a outros na reação de polimerização. O anel aromático confere alta rigidez a este monômero, enquanto que a longa separação entre as duplas ligações alifáticas aumenta a sua reatividade (Peutzfeldt, 1997). O Bis-GMA também possui dois grupamentos hidroxila, o que aumenta a sua viscosidade. Isto se deve ao fato de as hidroxilas formarem ligações de hidrogênio, o que aumenta a interação intermolecular do monômero, dificultando sua mobilidade e o deslizamento entre as cadeias (Sideridou *et al.*, 2002).

A alta viscosidade do Bis-GMA torna necessária a sua mistura a outros monômeros de menor peso molecular, monômeros diluentes, a fim de possibilitar a obtenção de materiais que possam ser manipulados com facilidade pelos cirurgiões-dentista. Assim, a quantidade de diluente incorporada ao material irá ditar a sua fluidez (Davy *et al.*, 1998). Os cimentos resinosos, em função da necessidade de alto escoamento, possuem maior concentração de monômeros diluentes do que as resinas compostas. O principal monômero utilizado com este

propósito é o trietilenoglicol-dimetacrilato (TEGDMA), que é uma molécula linear, relativamente flexível e que também apresenta ligações insaturadas de carbono nas suas extremidades (Sideridou *et al.*, 2002).

Cimentos resinosos como Choice (Bisco Inc., Schaumburg, IL, USA) Cement-It! (Jeneric/Pentron, Wallingford, CT, EUA) e Lute-it! (Jeneric/Pentron) usam o monômero Uretano dimetacrilato (UDMA) associado ao Bis-GMA. O UDMA é sintetizado a partir da reação entre o 2-hidroxietil metacrilato e 2,4,4 Trimetil hexametilenediisocianato, apresenta baixa viscosidade e, devido a alta flexibilidade de ligações uretanas, produz polímeros com alta resiliência (Peutzfeldt, 1997). A utilização deste monômero junto ao Bis-GMA na formulação de materiais resinosos leva também a maior grau de conversão do que a mistura Bis-GMA/TEGDMA (Charton *et al.*, 2007).

O monômero 10-metacriloxidecil di-hidrogênio fosfato (10-MDP), sintetizado pela Kuraray (Ozaka, Japão), também foi incorporado juntamente com o Bis-GMA nos cimentos resinosos fabricados por esta empresa, como o Panavia F. O 10-MDP apresenta uma longa cadeia de carbonos, o que lhe confere um aspecto hidrófobo e aumenta a sua estabilidade hidrolítica (Van Landuyt *et al.*, 2007). Yoshida *et al.* (2004) demonstrou que este monômero tem a capacidade de formar uma forte ligação iônica com o cálcio presente na hidroxiapatita do esmalte e da dentina. Entretanto, as vantagens desta ligação química em termos de aumento da união do material ao substrato dental, ou da estabilidade desta, ainda é controverso. Além disso, o 10-MDP parece ter a capacidade de ser unir a superfícies metálicas, o que seria vantajoso, por exemplo, em cimentações de coroas metalo-cerâmicas (Taira *et al.*, 1998). Outra característica do 10-MDP é que a sua polimerização é fortemente inibida pelo oxigênio (Krämer *et al.*, 2000). Isto pode fazer com o cimento localizado nas margens das restaurações se apresente pobremente polimerizado e seja mais susceptível à degradação. Em vista disto, a Kuraray disponibiliza um gel (Oxiguard) para ser aplicado nas margens das restaurações, em que o cimento resinoso está exposto, evitando a inibição da reação de polimerização pelo oxigênio. Outros monômeros resinosos

que também a possuem capacidade de se unir quimicamente à camada de óxidos das restaurações metálicas são o 4-metacriloxietil trimetilato anidro (4-META) e o ácido 10-metacriloil-oxidecametileno malônico (10-MAC) (Van Landuyt *et al.*, 2007).

Além dos monômeros resinosos, outro componente fundamental às propriedades mecânicas dos cimentos resinosos são as partículas de cargas. Essas partículas, geralmente de vidro ou sílica, são adicionadas na quantidade de 50 a 70% em peso (Jacobsen & Rees, 1992) e, além de aumentar a resistência mecânica, reduz a solubilidade e a contração volumétrica do cimento resinoso. Entretanto, a adição de carga também aumenta a viscosidade do material, o que reduz o seu potencial de escoamento e eleva a espessura de película (Diaz-Arnold *et al.*, 1999). Assim, o aumento acentuado da viscosidade pode dificultar o assentamento da restauração protética e ocasionar desadaptação marginal. Alguns fabricantes de cimentos resinosos também têm adicionado fluoretos a estes materiais. A posição estratégica do cimento nas margens das restaurações e o potencial efeito cariostático do flúor tornam, teoricamente, os cimentos resinosos fluoretados vantajosos em relação aos demais. Entretanto, existem poucas evidências que os cimentos resinosos fluoretados tenham efetividade na inibição de lesões cariosas nas margens das restaurações (Moura *et al.*, 2004).

Apesar das inúmeras vantagens em relação aos tradicionais cimentos de fosfato de zinco e aos ionoméricos, os cimentos resinosos ainda têm sido preteridos por muitos cirurgiões dentistas em função da maior dificuldade técnica na sua utilização. Para se unirem ao substrato dental e às restaurações, é necessário um procedimento adesivo prévio. Este inclui condicionamento ácido (exceto para os sistemas que utilizam adesivos auto-condicionantes), lavagem da solução ácida, controle de umidade, aplicação e fotoativação do adesivo, após a volatilização do solvente. Brunton *et al.* (2005) verificaram que apenas 12% dos cirurgiões-dentista britânicos utilizavam cimentos resinosos para fixar restaurações metalo-cerâmicas, mesmo diante de todas as evidências a cerca de suas melhores propriedades mecânicas. Pensando nisso, a 3M ESPE (Seefeld,

Alemanha) lançou o primeiro cimento resinoso auto-adesivo do mercado, denominado RelyX Unicem. Este material consiste de monômeros metacrilatos que são modificados pelo ácido fosfórico e apresentam pH próximo a um quando manipulados (Burke, 2005). Esse baixo pH condiciona o substrato dental, resultando na formação de uma fina camada híbrida. Outros cimentos resinosos auto-adesivos foram desenvolvidos como G-Cem (GC America Inc. Alsip, IL, EUA), Maxcem (Kerr Co., Orange, CA, EUA) e Smart Cem (Densply Sankin, Tokyo, Japão).

2.2 Reação de polimerização

A reação de polimerização dos cimentos resinosos se processa a partir do momento em que um radical livre extrai um elétron do monômero pela quebra das ligações duplas de carbono alifáticas. O carbono possui quatro elétrons que devem se unir a outros a fim de estabilizar a molécula. Assim, o monômero resinoso, que se torna reativo, irá desencadear a quebra de ligações duplas de carbono em outros monômeros, ligando-se a estes e formando polímeros (Anusavice, 2003). Este processo de polimerização continua até que a reatividade do meio esgote, sendo que sempre há a presença de monômeros remanescentes ao fim do processo. Pode-se dividir a reação de polimerização em três fases: iniciação, propagação e terminação.

A iniciação se processa por meio da ativação de um iniciador, que se quebra e gera um radical livre. O radical livre, que apresenta um elétron não pareado, apresenta um nível de energia elevado e, ao colidir com o monômero transfere a sua reatividade a este. A partir do modo em que ocorre a ativação, os cimentos resinosos podem ser classificados em ativados quimicamente, fotoativados ou de dupla ativação, também denominados de cimentos resinosos duais, em que as duas formas de ativação anteriores são combinadas. Nos sistemas de ativação química, o iniciador, geralmente o peróxido de benzoíla,

reage com uma amina terciária, utilizada como acelerador, para gerar os radicais livres (Salz *et al.*, 2005).

Os iniciadores são moléculas que apresentam ligações atômicas com baixa energia de dissociação e formam radicais livres sob certas condições, como temperatura, excitação fotoquímica ou reação de oxi-redução (O dian, 1982). Quando o iniciador entra em contato com um acelerador amina, como a N,N-dihidroxietil-p-toluidina, ocorre reação de oxi-redução e a geração de radicais livres. Nos cimentos que utilizam este sistema de ativação, geralmente o acelerador encontra-se na pasta base e o iniciador na pasta catalisadora. Quando as duas pastas são misturadas, previamente ao procedimento de cimentação, ocorre o início da reação de polimerização. Uma das desvantagens dos sistemas quimicamente ativados é a ausência de controle sobre o tempo de trabalho, que é determinado pelas concentrações de inibidores de reação e pela proporção acelerador/iniciador fornecidos pelo fabricante do material. Um aumento nesta proporção pode reduzir em demasia o tempo de trabalho do cimento e dificultar o procedimento de cimentação. Já quando ocorre o inverso, a reação de polimerização pode ficar comprometida e o cimento resinoso apresentar-se pobremente polimerizado.

Buscando possibilitar o controle sobre o tempo de trabalho dos materiais resinosos ao clínico, foram criados os sistemas de ativação por meio de energia luminosa. Os fotoiniciadores são moléculas que se dissociam em radicais livres após serem excitadas pela energia luminosa. Geralmente, os fotoiniciadores utilizados na odontologia possuem um *keton* (C=O) que pode ter seus elétrons elevados a um nível orbital superior quando absorvem energia luminosa em um determinado comprimento de onda (Park *et al.*, 1999). Após a excitação, o fotoiniciador excitado entra em decomposição, gerando radicais livres (tipo I), ou reage com um co-iniciador para gerar radicais (tipo II) (O dian, 2004). A canforoquinona, que é uma α -1,2 diquetona, é o fotoiniciador mais utilizado na odontologia, geralmente associado a uma amina terciária alifática, que pode ser dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) ou dimetil-p-toluidina (DMPTI) (Watts,

2005). Essa associação ocorre porque a canforoquinona em seu estado excitado, também chamado tripleto, é extremamente instável para promover uma efetiva reação de polimerização (Ogliari *et al.*, 2007). Assim, aminas são adicionadas ao sistema para prolongar a duração da formação de radicais livres. A canforoquinona forma um estado excípleto ao combinar com a amina. Neste estado, ela aceita um elétron da amina e forma um radical cetila, ao passo que a saída de um átomo de hidrogênio da amina resulta na formação radical amino, responsável pelo início da reação de polimerização (Newman *et al.*, 2005).

Apesar de possibilitar ao clínico o controle do tempo de trabalho, o sistema de fotoativação tem como principal limitação a dependência de fótons para excitação do fotoiniciador. A ativação da reação de polimerização em compósitos ativados por luz é dependente, dentre outras coisas, do comprimento de onda e da intensidade de luz que atinge o material (Assmussem & Peutzfeldt, 2005). A canforoquinona, por exemplo, apresenta amplo espectro de absorção de luz, 360 e 510 nm, com pico de absorção em 468 nm (luz azul). Assim, quanto mais próximo do pico de absorção for a luz emitida, melhor será o efeito excitatório sobre este fotoiniciador. Quanto à intensidade de luz, é importante ressaltar que os cimentos resinosos são sempre utilizados sob uma restauração ou dentro do canal radicular, no caso de cimentação de pinos intra-radiculares. À medida que a luz passa através da restauração, a luz emitida pelo aparelho fotopolimerizador é absorvida ou dispersada. Isto ocorre principalmente em função da carga inorgânica e de outros aditivos presentes nos materiais restauradores (Watts, 2005). Clewell (1941) descreveu uma fórmula para relacionar os fatores que interferem na dispersão da luz. Segundo esta, a quantidade de dispersão da luz é inversamente proporcional ao índice de refração da matriz orgânica, ao índice de refração das partículas de carga, ao diâmetro dessas partículas e ao comprimento de onda da luz emitida. Outro dado importante é que o coeficiente de dispersão de fótons aumenta proporcionalmente ao grau de conversão do compósito (Chen *et al.*, 2005). Isto significa que a luz tem maior dificuldade em penetrar através da resina polimerizada, como é o caso de restaurações indiretas de resina composta.

Outra situação em que a luz é dispersada é durante a cimentação de pinos intraradiculares. Mesmo utilizando pinos translúcidos, a intensidade de luz que atinge as regiões mais apicais do canal radiculares é menor que a recebida pelo cimento resinoso na região superficial (Faria e Silva *et al.*, 2007).

Soares *et al.* (2006) avaliaram o efeito da espessura e da cor de um disco de cerâmica interposto entre a ponta do aparelho fotopolimerizador e um cimento resinoso sobre a dureza Knoop deste. A avaliação da dureza de um compósito é um método indireto de avaliação do grau de conversão. Os autores concluíram que há uma redução na dureza do cimento (e também do grau de conversão) com o aumento da espessura da cerâmica e quando são utilizadas cores mais escuras, sendo o efeito da espessura mais pronunciado. Um efeito similar pode também ser esperado para restaurações indiretas de resina composta. Arrais *et al.* (2006) encontrou que a densidade da luz que chegava ao cimento resinoso diminuía para 1/9 e 1/12 do seu valor quando a fotoativação era realizada através de discos de resina composta de 2 mm de espessura na cor A2 e A4, respectivamente. Caughman *et al.* (2001), ao avaliarem seis cimentos resinosos, concluíram que para três deles, Calibra (Dentsply-Caulk, Mildford, DE, EUA), Insure (Cosmedent, Chicago, IL, EUA) e Lute-it, não era recomendada a sua utilização apenas no modo fotoativado em cimentações de restaurações cerâmicas. Entretanto, estes mesmos cimentos resinosos poderiam ser utilizados nesta condição quando o modo de ativação fosse dual. É importante observar, que as restaurações de resina composta tem menor capacidade de transmitir luz que uma restauração de cerâmicas da mesma cor (El-Badrawy & El-Molwafy, 1995).

O surgimento do sistema de ativação dual, combinando a ativação química e a fotoativação, ocorreu justamente para suprir as principais deficiências destes dois modos de ativação. A idéia era ter um material que tivesse o tempo de trabalho controlado pelo clínico, principal vantagem dos materiais fotoativados, mas que também se polimerizasse na ausência de luz. Entretanto, essa independência da luz parece não ser verdadeira para todos os cimentos resinosos duais. Harasahima *et al.* (1991) avaliaram o grau de conversão de cinco cimentos

resinosos duais e encontraram uma conversão de 66 a 81% quando estes materiais foram fotoativados, ou seja, utilizados no modo dual. Entretanto, os mesmos materiais utilizados no modo de ativação químico apresentaram valores de grau de conversão entre 59 e 75%. Kumbuloglu *et al.* (2004) também encontraram menor grau de conversão para os cimentos resinosos duais não fotoativados. Caughman *et al.* (2001) observaram que apenas os cimentos Choice e Variolink (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein), dos seis avaliados por eles, foram dependentes da luz para alcançarem um alto grau de conversão. Para os outros cimentos, Calibra, Insure, Lute-it! e Nexus (Kerr Corp., Wallingford, CT, USA), os graus de conversão obtidos nos modos dual e químico foram similares. Essas diferenças de comportamento entre diferentes materiais em relação à dependência da fotoativação está provavelmente relacionado à diferenças na proporção entre iniciador e acelerador. Além disso, o tipo de amina utilizada como acelerador também pode ter influência na reação de polimerização do cimento.

Após o início da reação (fase de iniciação), ocorre a fase de propagação da reação de polimerização, que pode ocorrer por três diferentes rotas. Na primeira, novos radicais monômeros, com elétrons pendentes, se unem ao polímero em formação, estabilizando-se. Na segunda rota, a estabilização ocorre pela ligação do elétron pendente a outro do mesmo monômero, que precisa se dobrar para que ocorra ligação (Andrzejewska, 2001). A dupla ligação pendente pode também colidir com outra molécula em busca de estabilização, caracterizando a terceira rota (Andrzejewska, 2001). Alguns fenômenos como auto-aceleração e auto-desaceleração da reação de polimerização ocorrem durante a fase de propagação tem efeito significativo sobre o grau de conversão final do polímero, influenciando também em propriedade mecânicas e na geração de tensões de contração pelo material. A velocidade em que se processa a reação de polimerização é medida pela taxa de polimerização. A auto-aceleração é o aumento acentuado desta taxa que ocorre até atingir um pico, onde a taxa de polimerização da reação é máxima. A partir deste ponto, ocorre auto-desaceleração da reação com redução da taxa de polimerização (Andrzejewska,

2001). Isto corre porque, à medida que a reação se processa, há a formação da rede polimérica e conseqüente diminuição da mobilidade do meio reacional, o que leva a uma redução na velocidade da reação (Sideridou *et al.*, 2002). Este fato irá também levar a limitação no grau de conversão final.

O tipo de monômero utilizado na composição do cimento resinoso também terá papel importante no processo de polimerização. Monômeros mais rígidos como o Bis-GMA não conseguem girar e expor suas duplas ligações de carbono alifáticas. Isto é denominado impedimento estérico e faz com que materiais com alta concentração destes monômeros apresentem baixo grau de conversão. Já os monômeros diluentes são moléculas mais flexíveis que conseguem reagir mais facilmente, principalmente quando a mobilidade do meio reacional está diminuída. Exemplo disso é o TEGDMA, que é um monômero linear e, por isso, é o principal responsável pelas ciclizações primárias e pelas ligações cruzadas em sistemas poliméricos (Andrzejewska, 2001).

A última etapa do processo de polimerização é a fase de terminação que pode ocorrer por terminação bi-molecular ou por transferência de cadeia. A primeira ocorre quando há o encontro de dois macrorradicais (cadeia com vários monômeros ligados e ativos) que se combinam para formarem uma cadeia mais longa. Deste encontro pode também ocorrer desproporcionamento com a geração de dois polímeros mortos: um com ligação insaturada e outro com ligação saturada. A segunda forma de terminação ocorre quando um radical (monômero reativo) encontra um monômero. O radical transfere seu elétron não-pareado para o monômero, que passa a ser o radical, enquanto que o primeiro se transforma em um polímero morto (Andrzejewska, 2001). É importante observar que a reação de polimerização é limitada e sempre termina com monômeros residuais que não irão se unir ao polímero em formação. Isto ocorre principalmente em função da redução da mobilidade do meio após o cimento resinoso apresentar certo grau de conversão. Outra observação é que o grau de conversão alcançado por cimentos resinosos duais após uma hora de sua manipulação praticamente não é alterado após este período (Rueggeberg & Caughman, 1993).

Esse fato pode ajudar a explicar porque que, em alguns trabalhos, o grau de conversão de um cimento dual utilizando apenas a ativação química foi similar, e até superior em alguns casos, do que o alcançado com ativação dual, ou seja, com o material sendo também fotoativado. Sharp *et al.* (2005) avaliaram o grau de conversão de seis cimento resinosos duais: Duolink (Bisco Inc., Schaumburg, IL, USA), Ilusion (Bisco Inc., Schaumburg, IL, USA), RelyX ARC (3M ESPE, St. Paul, MN, EUA), Variolink, Calibra e Choice (Bisco Inc., Schaumburg, IL, EUA). Os três primeiros apresentaram grau de conversão semelhante quando utilizados no modo dual, com ativação apenas por luz (sem misturar as pastas) e no modo químico (as pastas foram misturadas, mas não houve fotoativação). Já a não fotoativação levou a menores valores para os cimentos resinosos Variolink e Choice, o que era esperado. Entretanto, o Calibra apresentou o maior grau de conversão quando utilizada apenas a ativação química. Assim, especula-se que a fotoativação do cimento resinoso aumente rapidamente a rigidez do material, reduzindo a mobilidade da reação e impossibilitando que a ativação química, mais lenta, consiga induzir uma conversão adicional.

Buscando possibilitar maior tempo para que a reação ativada quimicamente se processasse antes da fotoativação, Stavridakis *et al.* (2005) avaliou o grau de conversão alcançado por quatro resinas composta para núcleo de preenchimento duais quando fotoativadas imediatamente ou depois de dez minutos da sua manipulação. Este tempo foi escolhido de forma aleatória e, segundo os autores, poderia ser utilizado clinicamente. A fotoativação tardia (após dez minutos) aumentou o grau de conversão para os compósitos Bis-Core (Bisco Inc., Schaumburg, IL, EUA) e Build-it! (Jeneric/Pentron Inc., Wallingford, CT, EUA). Entretanto, as resinas compostas FluoroCore (Culk/Dentsply, Milford, DE, EUA) e Permalute (Ultradent Products Inc., South Jordan, UT, EUA) apresentaram menores valores de conversão quando fotoativadas tardiamente em relação aos alcançados com a fotoativação imediata. Neste último caso a fotoativação tardia levou a valores idênticos aos obtidos quando a resina composta foi ativada apenas quimicamente. Uma hipótese é que o tempo de espera pode ter sido alto para

estes materiais e a conversão alcançada com a ativação química produziu uma cadeia polimérica com baixa mobilidade, não possibilitando a posterior fotoativação aumentasse o grau de conversão. Velarde *et al.* (2006) não encontraram diferença nos valores de dureza de dois cimentos resinosos duais em relação ao tempo em que foi realizada a fotoativação. Os cimentos avaliados foram Insure (Cosmedent Inc, Chicago, IL, EUA) e Nexus 2 (Kerr Corp., Wallingford, CT, USA), sendo a fotoativação tardia realizada quando os cimentos atingiram o ponto “gel”, segundo os autores.

2.3 Propriedades mecânicas

Segundo Anusavice (2003), as propriedades mecânicas são a quantificação da capacidade dos materiais de resistirem às tensões exercidas sobre eles, de maneira a não sofrerem fratura ou se deformarem de maneira permanente. Basicamente são três as tensões a que são submetidas um material: tração, compressão e cisalhamento. A tensão de tração é causada por uma carga que tende a alongar o material. Ao contrário, uma carga de compressão tende a encurtar um material, sendo a resistência interna deste denominada de tensão de compressão. Já a tensão de cisalhamento é a resistência de um corpo de deslizar sobre outro. Entretanto, quando um mesmo material sofre torção, há também o aparecimento deste tipo de tensão. É importante salientar que uma carga exercida sobre um material nunca leva ao desenvolvimento de apenas uma forma de tensão. Assim, uma carga de compressão, por exemplo, levará ao desenvolvimento de tensões de compressão, pela resistência do material ao encurtamento, mas também a tensões de tração em áreas adjacentes, em que o material é forçado a se alongar.

O teste de tração diametral é um ensaio mecânico que avalia a resistência mecânica de cimentos resinosos, utilizando este conceito. Neste ensaio, um cilindro do cimento é confeccionado e posicionado sobre uma superfície plana, ficando as bases deste perpendiculares a esta superfície.

Durante o ensaio, outra superfície plana transfere uma carga compressiva sobre a superfície lateral do cilindro, produzindo uma tensão de tração perpendicular ao plano vertical que passa pelo centro deste, local em que irá ocorrer a fratura. Uma importante observação é que este ensaio deve ser utilizado em materiais que tenham predomínio de deformação elástica (não permanente). Entretanto se essa deformação for demasiadamente alta, o material sofrerá grande deformação antes da fratura, podendo se fragmentar, ao invés de se fraturar em apenas um plano, e levar a valores altos e que não refletem a verdadeira resistência deste (Anusavice, 2003).

Outro ensaio muito utilizado para medir a resistência mecânica de cimentos resinosos é a resistência à flexão. Neste, o corpo-de-prova em forma bastão é apoiado pelas suas extremidades sobre em suporte fixo, sendo uma carga exercida sobre o centro, no lado oposto ao apoiado, até a fratura do material. Pode-se também utilizar um corpo-de-prova em forma de disco apoiado, neste caso, sobre um suporte circular. Tanto os ensaios de resistência à flexão como o ensaio de tração diametral irão possibilitar a obtenção da curva de tensão *versus* deformação (Lund *et al.*, 2007). A partir desta pode-se obter o módulo de elasticidade dos cimentos odontológicos, que quantifica a sua rigidez. A mensuração do módulo de elasticidade é feita pela inclinação da porção reta da curva, em que o cimento resinoso submetido à carga de compressão sofreu apenas deformação elástica. Cimentos resinosos que apresentem maior módulo de elasticidade são preferíveis para aumentar a durabilidade de restaurações confeccionadas em cerâmica pura (Habekost *et al.*, 2007; Addison *et al.*, 2007).

As propriedades mecânicas dos cimentos resinosos são dependentes principalmente do seu grau de conversão (Lovell *et al.*, 2001). Quanto maior a quantidade de monômeros reagidos, melhores serão as propriedades mecânicas do material resinoso. Isto ocorre porque os monômeros residuais atuam como “*plasticizers*”, reduzindo a resistência mecânica do material (Elliott *et al.*, 2001). Apesar de ser um fator importante, a mensuração do grau de conversão não fornece a estrutura da rede polimérica formada, apenas informa a existência de

duplas ligações de carbono vinílicas. Em materiais heterogêneos podem coexistir áreas de alta e da baixa conversão, sendo que a mensuração do grau de conversão irá indicar um valor médio de conversão desta massa polimérica. Outra situação são polímeros com diferentes linearidades de cadeias. Polímeros com alta e baixa densidade de ligações cruzadas podem apresentar o mesmo grau de conversão, mas com estruturas poliméricas bem distintas.

Assim, outros fatores relacionados ao processo de polimerização têm grande efeito sobre as propriedades do material. A estrutura da cadeia polimérica formada também influencia as propriedades mecânicas finais, estando relacionada à extensão das cadeias poliméricas e à densidade de ligações cruzadas. Na mensuração do grau de conversão por meio de espectroscopia, a presença de ligações duplas de carbono não necessariamente está relacionada à existência de monômeros residuais, mas podem estar ligados a oligômeros (ou polímeros) com ligações duplas de carbono pendentes (macro-radicais). Esses macro-radicais são responsáveis pelos processos de ciclização e ligação cruzada do polímero. A ligação cruzada ocorre quando um macro-radical se liga a outra cadeia. Já a ciclização pode ser primária ou secundária. No primeiro caso, a ligação pendente do macro-radical reage com outra na mesma cadeia em formação, tendo que para isso ocorrer dobramento do monômero. Já na ciclização secundária, esta ligação irá ocorrer com outra cadeia, mas que já apresenta ligação cruzada (Elliott *et al.*, 2001). A ciclização não diminui a mobilidade da reação, podendo levar a formação de áreas localizadas com alto grau de conversão. Entretanto, também leva a redução na densidade de ligações cruzadas, que contribuem substancialmente para o aumento das propriedades mecânicas (Anseth *et al.*, 1994).

Tendo isto em mente, é fácil observar que a composição monomérica do cimento resinoso tem grande influência nas propriedades mecânicas finais. As ligações pendentes das cadeias poliméricas buscam reagir por ciclização ou ligação cruzada. Monômeros menos rígidos como o TEGDMA irão levar a alto grau de conversão em função da sua mobilidade, o que contribuiria para o aumento das propriedades mecânicas. Entretanto, as ligações pendentes de

TEGDMA tendem a formar ciclizações primárias, que não contribuem para o aumento da rigidez do polímero formado. Esta tendência ocorre porque a ciclização se inicia imediatamente após a formação de cadeias com reações pendentes, mas depende da flexibilidade do monômero (Elliott *et al.*, 2001). Já o Bis-GMA, em função da sua alta rigidez, não leva a formação de ciclizações primárias, aumentando a densidade de ligações cruzadas da estrutura polimérica em formação. Assim, monômeros rígidos são importantes na formação de polímeros mais resistentes e homogêneos.

A velocidade em que se processa a reação de polimerização também influencia a formação da estrutura polimérica. Uma lenta reação de polimerização está associada à formação de poucos radicais, responsáveis pela propagação da reação de polimerização. Assim, a reação irá se processar basicamente pela adição de novos monômeros à cadeia polimérica em formação. Isto resulta em cadeias poliméricas longas e lineares. Já quando a reação é rápida, vários radicais são formados e as cadeias são mais curtas, uma vez que a mobilidade reacional é reduzida rapidamente. Cadeias curtas indicam um maior número de cadeias poliméricas formada e, conseqüentemente, uma maior densidade de ligações cruzadas (Soh & Yap, 2004). Quando transferimos este raciocínio para os cimentos resinosos duais, podem-se esperar polímeros com alta densidade de ligações cruzadas com a fotoativação imediata do cimento. Já a não fotoativação do cimento será responsável por uma reação mais lenta e uma estrutura polimérica com menos ligações cruzadas. Isto pode explicar porque alguns trabalhos encontraram propriedades mecânicas superiores para cimentos resinosos duais fotoativados, em relação ao mesmo material utilizado com ativação apenas química, mesmo diante de graus de conversão semelhantes (Braga *et al.*, 2002a; Kumbuloglu *et al.*, 2004; Sigemori *et al.*, 2005).

Quando pensamos na fotoativação tardia do cimento resinoso podemos fazer associação com a técnica “*pulse-delay*” utilizada na fotoativação de resinas compostas. Esta técnica foi desenvolvida buscando reduzir a tensão de contração de polimerização da resina composta (Kanca & Suh, 1999). Basicamente ela

consiste de uma fotoativação inicial com baixa densidade de potência por um curto tempo, fazendo com que uma reação lenta de polimerização se inicie. Após período de espera de três a cinco minutos, uma nova fotoativação é realizada com alta densidade e por um tempo maior. Espera-se que a tensão seja reduzida pela polimerização mais lenta e que as propriedades mecânicas sejam mantidas com a manutenção do grau de conversão da resina composta através da fotoativação final. Entretanto, alguns trabalhos têm mostrado que, mesmo diante da redução das tensões (Pfeifer *et al.*, 2006; Cunha *et al.*, 2007) e de seus benefícios (Alonso *et al.*, 2007), o polímero formado é mais linear e susceptível à degradação (Asmussen & Peutzfeldt, 2001; Soh & Yap, 2004).

A concentração e o tipo de cargas inorgânicas adicionadas aos cimentos resinosos também têm grande influência nas propriedades mecânicas destes materiais. O aumento na concentração de carga leva a um aumento na resistência à flexão e à fratura, além de aumentar o módulo de elasticidade do material. Entretanto, esse acréscimo de carga é limitado, uma vez que a viscosidade do material, característica de grande importância para os cimentos resinosos, também é aumentada. Kim *et al.* (2002) demonstraram que o aumento da resistência à fratura relacionado ao aumento do conteúdo de carga ocorre até um limite de 55% de carga por volume, a partir do qual a incorporação adicional não mais interfere nesta propriedade. Isto pode ser explicado pelo fato de que alta quantidade de carga pode gerar áreas de concentração de energia, favorecendo a propagação de falhas. Outra constatação dos autores é sobre o efeito significativo do tipo de carga sobre as propriedades mecânicas. Partículas de carga pré-polimerizadas resultam em menor módulo de elasticidade e resistência a flexão do que cargas convencionais, tanto circulares como irregulares.

Pereira *et al.* (2005) avaliaram o efeito da concentração e do tipo de monômero resinoso diluente, além da carga, sobre a dureza, resistência à flexão e módulo de elasticidade de compósitos experimentais. A resistência à flexão e a dureza aumentaram proporcionalmente ao aumento da flexibilidade do monômero resinoso diluente, o que pode ser explicado pelo aumento do grau de conversão.

Já o módulo de elasticidade não foi significativamente afetado pelo aumento na concentração dos diluentes. Isto ocorre porque o Bis-GMA forma ligações de hidrogênio com os monômeros diluentes, restringindo o deslizamento da cadeia polimérica em que se encontram estes monômeros. Já a elevação da quantidade de carga aumentou todas as propriedades avaliadas. Fazendo uma ordenação da ordem de importância de cada fator sobre essas propriedades temos a seguinte ordem decrescente de importância na resistência à flexão: a concentração do diluente, o tipo de diluente e a concentração de carga. Já para o módulo de elasticidade, a ordem de importância encontrada foi inversa.

2.4 Tensão de contração

Os polímeros odontológicos, incluindo os cimentos resinosos, sofrem redução natural do seu volume durante a reação de polimerização. Isto ocorre porque, durante esta reação, as ligações inter-moleculares de Van Der Waals que separava as moléculas dos monômeros são substituídas por ligações covalente que irão unir estes monômeros na rede polimérica. Como a distância estabelecida pelas ligações inter-moleculares são maiores, existe conseqüentemente uma aproximação dos monômeros para formação de polímeros e uma redução no volume do material (Braga *et al.*, 2005). Assim, a magnitude da contração é proporcional ao número de ligações covalente formadas. Em outras palavras, o grau de conversão do material é o principal fator que irá determinar o volume de contração. Outro fator importante na determinação da magnitude da contração é tamanho das moléculas dos monômeros resinosos. Para um determinado volume de material, é lógico imaginar que quanto maior for a molécula, menor será o número de ligações covalente unindo-as (Feilzer & Dauvillier, 2003). Em cimentos resinosos que utilizam Bis-GMA e TEGDMA, por exemplo, o aumento na concentração deste, que possui um menor peso molecular, levará a uma maior contração. Além disso, a maior mobilidade do TEGDMA aumenta o grau de conversão do cimento, resultando também em uma contração mais acentuada.

A contração de polimerização por si só não traz nenhuma consequência deletéria às restaurações. O que realmente pode reduzir a durabilidade desta é a tensão desenvolvida a partir desta contração. Quando aderido a paredes cavitárias, pino intra-radicular e/ou restauração indireta, a contração do compósito é limitada e as forças de deformação do material são transmitidas às interfaces de união (Braga *et al.*, 2005). Esta força é denominada de tensão de contração e pode levar ao rompimento da união, com consequente micro-infiltração, fratura coesiva do material ou geração de trincas na estrutura dentária ou em restaurações indiretas, no caso de cimentação adesiva. O nível de confinamento do compósito tem sido associado ao nível de tensão de contração. Feilzer *et al.* (1987) descreveram o fator de configuração cavitária (fator-C) como um modo de prever a magnitude das tensões geradas pela contração. O fator-C foi definido como a proporção entre áreas aderidas de uma restauração pela não aderida. Quanto maior for a área não aderida (menor fator-C), que possibilita a deformação do material e a dissipação de parte das tensões geradas pela contração, menos tensões serão repassadas às interfaces de união e maiores as chances de manutenção da integridade da restauração.

No caso de cimentações adesivas esta situação é ainda mais crítica do que em restaurações de resina composta direta. O cimento resinoso fica confinado entre a estrutura dental preparada e a restauração indireta, tendo apenas as margens da restauração como superfícies livres (não aderidas) e que possibilitam a deformação do material e o escoamento das tensões. Outra situação bastante crítica é na cimentação de pinos intra-radulares, onde o fator-C pode chegar a 200 (Bouillaguet *et al.*, 2003). Como as margens da restauração são as únicas superfícies livres, é lógico imaginar que o aumento da espessura do cimento leva a redução do fator-C. Tay *et al.* (2005) demonstraram que num canal com 20 mm de profundidade, o fator-C pode variar de 46 a 23.461 com a diminuição de espessura do cimento de 500 para 1 μm . A consequência disto clinicamente é que estudos relatam índices de hiper-sensibilidade de restaurações *inlays* cimentadas de forma adesiva superiores a 30% (Wassell *et al.*, 1995). Estudos laboratoriais

também demonstraram um alto índice de defeitos marginais (Sorensen & Munksgaard, 1996) e micro-infiltrações (Abdalla & Davidson, 2000) em restaurações indiretas cimentadas com cimentos resinosos.

Braga *et al.* (2002b) avaliaram o efeito da fotoativação de três cimentos resinosos duais (Calibra, Choice e RelyX ARC) na geração de tensões de contração e na micro-infiltração. Todos os cimentos fotoativados (modo dual) apresentaram maior tensão e micro-infiltração do que quando os mesmos materiais foram ativados apenas quimicamente, havendo uma correlação positiva entre os dois fatores. Duas possíveis hipóteses foram citadas pelos autores para explicar essa diferença. A primeira é de que esta menor tensão seria causada por um menor grau de conversão, que levaria a menor módulo de elasticidade e redução da contração volumétrica. A correlação entre estes dois fatores foi descrita pela lei de Hooke. Para esta, a tensão gerada é o produto entre o módulo de elasticidade do material e a contração volumétrica deste. Materiais mais rígidos e com maior contração geram maior tensão. A segunda hipótese seria de que a menor velocidade da reação de polimerização do cimento ativado apenas quimicamente seria responsável pela menor tensão. A reação mais lenta faria com que o cimento demorasse um tempo maior para alcançar uma rigidez acentuada (vitrificação), prolongando sua fase viscosa, em que as moléculas do material podem mais facilmente se rearranjar e dissipar parte das tensões geradas pela contração. Isto também poderia ser válido para a fotoativação tardia de cimentos resinosos duais, semelhante à técnica de fotoativação *pulse-delay* utilizada para resinas compostas fotoativadas.

Esta segunda hipótese baseia-se no comportamento dinâmico dos materiais resinosos durante o processo de polimerização. No início da reação estes materiais apresentam um comportamento visco-plástico, em que podem escoar com facilidade, mas há uma transição gradativa para um comportamento predominantemente elástico ao fim do processo (Charton *et al.*, 2007). Como a lei de Hooke é definida para sólidos elásticos, esta não pode ser aplicada para cimentos resinosos em processo de polimerização, em que o comportamento do

material se altera durante o processo. Entretanto, apesar de não obedecer à lei de Hooke, o módulo de elasticidade e a contração volumétrica possuem grande influência sobre a magnitude da tensão gerada durante a polimerização. Feng & Suh (2006a) propuseram que as menores tensões alcançadas pelos compósitos polimerizados mais lentamente seriam relacionadas às diferenças na homogeneidade entre os polímeros em função da velocidade da reação de polimerização. Polímeros formados mais lentamente apresentam menor densidade de ligações cruzadas e módulo de elasticidade, apesar do mesmo grau de conversão, e, conseqüentemente, mesma contração volumétrica. A menor rigidez seria responsável pela redução das tensões.

Isto pode ser confirmado por outro trabalho, dos mesmos autores (Feng & Suh, 2006b), que avaliaram o efeito da fotoativação de uma resina composta dual sobre o grau de conversão, contração volumétrica, módulo de elasticidade e geração de tensões. O material fotoativado apresentou menor grau de conversão (64,8 *versus* 67,1 %) e contração volumétrica (3,2 *versus* 3,4 %) do que o utilizado apenas no modo químico de ativação. Entretanto apesar dos valores de contração volumétrica, o comportamento das tensões geradas foi inverso, com a resina composta fotoativada apresentando maiores valores (4,5 *versus* 3,5 MPa, usando substrato em acrílico; e 13,6 *versus* 8,2 MPa, em metálico). Este comportamento foi relacionado às diferenças nos módulo de elasticidade, em que a resina composta fotoativada apresentou maior rigidez (12,4 *versus* 10,4 GPa). Entretanto, diante dos inúmeros fatores que influenciam na magnitude da tensão de contração, o fator mais preponderante é a contração volumétrica, seguido pelo módulo de elasticidade desenvolvido pelo material durante a reação de polimerização (Li *et al.*, 2008).

Outro fator importante sobre a magnitude das tensões geradas durante a polimerização de cimentos resinosos é a carga adicionada a estes materiais. Uma vez que a fase orgânica dos compósitos é responsável pela contração de polimerização, o aumento na concentração de carga inorgânica irá reduzir a contração volumétrica. Em adição, maior quantidade de carga torna o material

mais viscoso e pode reduzir o grau de conversão, reduzindo também a contração. Como a contração volumétrica é o principal responsável pelo desenvolvimento de tensões, parece óbvio imaginar que o aumento na concentração de carga reduziria as tensões. Entretanto, maior concentração de carga também leva ao aumento do módulo de elasticidade do material e, ao contrário do que ocorre com a alteração dos outros fatores citados, resulta em maior tensão de contração.

Baseado nisto, Li *et al.* (2008) desenvolveram um modelo matemático capaz de estimar a porcentagem de aumento (ou redução) da tensão de polimerização a partir da alteração dos componentes responsáveis por esta. Neste modelo são utilizados coeficientes de sensibilidade, calculados a partir de análise de elemento finito, para cada parâmetro: contração volumétrica, módulo de elasticidade, viscosidade e taxa de polimerização. Como exemplo de utilização deste modelo, foi calculado o efeito do aumento da concentração de carga de uma resina composta experimental, de 30 para 55% em volume, sobre as tensões geradas. A alteração da composição do material reduziu a contração volumétrica em 30% (de 5 para 3,5%) e aumentou o módulo de elasticidade em 83% (de 6 para 11 GPa). Estas modificações da contração e do módulo foram lançadas na fórmula que estimou um aumento de 14% nas tensões de polimerização.

Em relação ao efeito dos parâmetros viscosidade e taxa de polimerização, importantes restrições foram descritas em relação às suas utilizações no modelo. Em restauração classe I direta de resina composta, por exemplo, apenas a porção mais superficial do compósito sofre influência destes fatores em relação ao desenvolvimento de tensões (Li *et al.*, 2008). Por apresentar uma superfície não aderida, o compósito pode ser deformar nesta região e dissipar parte das tensões. Assim, a viscosidade deste e a velocidade da reação de polimerização influenciariam nesta deformação e, em última análise, também nas tensões resultantes. Entretanto, o mesmo não ocorre nas regiões mais profundas, onde o compósito está totalmente confinado entre superfícies aderidas. No caso de cimentos resinosos, tendo em vista que a restauração pode movimentar-se em direção ao preparo cavitário com a contração do cimento, a

viscosidade e a taxa de polimerização também têm efeito sobre as tensões geradas.

Outro fator também a ser considerado no desenvolvimento de tensões são as condições de restrição da contração do material relacionadas à capacidade de deformação (*compliance*) do substrato dental e da restauração. No caso de cimentações adesivas, quanto maior for a capacidade de deformação do substrato e da restauração, menos tensões serão geradas. Um exemplo são restaurações confinadas sob esmalte mais delgado, que possui maior capacidade de deformação, em que a tensão gerada tende a ser menor (Li *et al.*, 2008). Tendo em vista as semelhanças de propriedade mecânicas entre o esmalte dental e as cerâmicas odontológicas (Magne & Douglas, 1999), espera-se que restaurações de cerâmica com menor espessura também possam gerar menos tensões. Entretanto, a deformação do esmalte e da restauração pode acarretar em trincas nestas duas estruturas.

A capacidade de deformação dos substratos também deve ser levada em consideração nos ensaios laboratoriais que mensuram as tensões de contração de polimerização. A maioria destes ensaios utiliza máquina de ensaios universal em que o compósito é inserido e polimerizado entre duas superfícies planas de aço ou vidro. À medida que ocorre a contração do material, a força exercida é mensurada pela célula de carga e a tensão é calculada através da razão entre esta força e a área de união. Apesar da boa correlação entre os valores obtidos nestes ensaios com os testes de micro-infiltração, o vidro e/ou metal utilizados como substrato apresentam baixa deformação e os valores de tensão são sobre-estimados. Outro ponto é que estes substratos comumente se fraturam ou a adesão ao compósito é perdida sob altos valores de tensão, interrompendo o teste (Gonçalves *et al.*, 2008). Em vista disto, o acrílico (poli (metil metacrilato)) tem sido proposto como substrato alternativo para ensaios de tensão. Além da maior facilidade de união ao compósito, o acrílico apresenta maior capacidade de deformação, ficando mais próximo de uma situação clínica.

2.5 Resistência de união

Uma das grandes vantagens dos cimentos resinosos sobre os tradicionais cimentos de fosfato de zinco e ionoméricos é a possibilidade de união ao substrato dental preparado e às restaurações indiretas, principalmente as confeccionadas em cerâmica ou compósito. O ionômero de vidro, apesar da união ao tecido dental, não apresenta esta mesma possibilidade em relação às restaurações. A união dos cimentos resinosos ao dente preparado possibilita a confecções de preparos menos retentivos e, em algumas situações, até elimina a necessidade destes, resultando em conservação da estrutura dental. Exceção feita aos cimentos resinosos auto-adesivos, a união dos cimentos resinosos é possibilitada pela sua utilização combinada com sistemas adesivos, de forma semelhante ao que ocorre com restaurações diretas de resina composta.

O primeiro relato de sucesso de união de um material resinoso ao tecido dental foi feito por Buonocore *et al.* (1955). Os autores condicionaram o esmalte dental com soluções de ácido oxálico a 10% ou ácido fosfórico a 85% e conseguiram que a resina acrílica penetrasse no esmalte, que apresentava micro-retenções após ser condicionado, e ali se polimerizasse. Entretanto, o processo de retenção mecânica conseguido no esmalte, não conseguiu ser reproduzido na dentina da mesma maneira (Buonocore, 1956). O principal motivo era a maior umidade intrínseca da dentina frente à hidrofobia da resina utilizada, que não conseguia molhar este substrato. Nesta época, pouco se conhecia a respeito das características e composição da dentina, o que dificultava a obtenção de uma união durável a este substrato. Tentativas foram realizadas de se unir quimicamente as resinas ao cálcio da dentina. Entretanto, a união acaba sendo feita com a lama dentinária que cobria a dentina após o preparo cavitário e não era removida. Assim, os valores de união alcançados eram decepcionantes em virtude da baixa resistência coesiva da lama dentinária, que era quem se fraturava nos testes de união (Tao *et al.*, 1988). Além disso, a alta solubilidade de lama dentinária fazia com que a união obtida não fosse estável. Ficou claro neste

momento que a lama dentinária precisava ser removida para se obter altos valores de união à dentina, o que poderia ser feito através de soluções ácidas.

Em 1979, Fusayama *et al.* fizeram o primeiro relato de sucesso do condicionamento ácido da dentina em procedimentos de união. Pelo fato de condicionarem a dentina e o esmalte simultaneamente, com a mesma solução ácida (ácido fosfórico 40%) e pelo mesmo tempo (60 segundos), esta técnica ficou conhecida como “técnica do condicionamento ácido total”. Uma observação importante é que os autores preconizavam apenas a remoção da dentina cariada externa, mais amolecida, mantendo a afetada por cárie, que não era infectada e podia ser re-mineralizada ao mesmo nível da dentina normal. A falta de conhecimento da técnica fez com que muitos clínicos removessem esta dentina, aumentando a permeabilidade do substrato e causando, por vezes, irritações ao tecido pulpar. Somado a isto, era inconcebível, por muitos, a aplicação soluções ácidas na dentina. A concentração do ácido fosfórico e o tempo utilizados também eram elevados e sobre-condicionavam a dentina, resultando no colapso das fibrilas colágenas (Kugel & Ferrari, 2000). Estes fatores fizeram com que a técnica fosse vista com muita cautela.

Apenas em no início da década de 80, foi descrito o primeiro mecanismos confiável de adesão ao tecido dentinário (Nakabayashi *et al.*, 1982). A técnica consistia no condicionamento da dentina com uma solução de ácido cítrico a 10% e cloreto férrico a 3% (solução 10-3). O ácido removia a lama dentinária e fase inorgânica da dentina em até 5µm, enquanto que o cloreto férrico mantinha as fibrilas colágenas, expostas pela remoção da porção mineral, em estado expandido. A rede de fibrilas colágenas exposta apresentava espaços que permitiam a penetração da resina adesiva, que se polimerizava neste local, formando uma fase que apresentava colágeno coberto por resina, denominada de camada híbrida. Esta retenção micro-mecânica permitiu a obtenção de altos valores de união à dentina e passou a ser a base para toda a evolução dos sistemas de união.

Entretanto, uma das premissas para a obtenção da camada híbrida é a manutenção das fibrilas colágenas num estado expandido após a etapa de condicionamento ácido. Se a solução ácida utilizada por Nakabayashi *et al.* apresentava o cloreto férrico para a fixação das fibrilas colágenas, outras soluções ácidas não apresentavam esta possibilidade. Kanca (1992) demonstrou que a umidade da dentina condicionada impedia o colapso da rede de fibrilas colágenas e possibilitava a penetração de monômeros. Isto, somado ao desenvolvimento de monômeros hidrófilos, como o hidróxi-etil metacrilato (HEMA), levou a utilização técnica de adesão úmida (Tay & Pashley, 2003). A técnica de adesão úmida consiste basicamente de três passos. Primeiramente, o condicionamento da dentina é realizado, sendo o ácido fosfórico em uma concentração de 30 a 40% o mais utilizado. Após o tempo de condicionamento (15 segundos), este ácido é removido com água, sendo o excesso desta removida. O segundo passo é a aplicação de uma solução ambifílica (*primer*), em que a porção hidrófila permite a penetração na dentina úmida enquanto que a outra porção se une à resina adesiva mais hidrófoba, aplicada a seguir na terceira etapa do procedimento.

Se no primeiro momento, a evolução dos procedimentos adesivos buscava uma união satisfatória e estável, o que se viu a partir da descrição da camada híbrida foi a busca por técnicas mais simples de união. Buscando reduzir o número de passos da técnica adesiva, o *primer* foi incorporado à resina adesiva na mesma solução. Estes novos adesivos, denominados de frasco único, eliminava uma etapa do procedimento, uma vez que a sistema adesivo era aplicado de uma só vez sobre o substrato condicionado. Entretanto, mesmo com a eliminação de um passo da técnica, o controle de umidade após a remoção do ácido permaneceu como uma etapa difícil de ser realizada, estando sujeita a diversos erros. O excesso de umidade leva à separação de fases da solução *primer* ou *primer*-adesivo em sistemas à base de acetona e a diluição dos componentes resinosos em adesivos que possuem a água como solvente ou co-solvente (Tay *et al.*, 1996a). Além disso, o excesso de água disputa espaço com os monômeros nos túbulos dentinários abertos pelo condicionamento ácido,

impedindo a formação de prolongamentos resinosos (*tags*) através destes túbulos (Tay *et al.*, 1996b). Por outro lado, ocorre um colapamento das fibrilas colágenas se a água for removida em excesso, não havendo a formação da camada híbrida.

No início da década de 90, surgiram os sistemas adesivos auto-condicionantes, que dispensam a etapa de aplicação e remoção de uma solução ácida previamente à utilização do adesivo. Com isto, elimina-se a etapa crítica de controle de umidade, fazendo com que a técnica seja mais previsível e menos sensível a variações relativas ao operador. Watanabe *et al.* (1994) desenvolveram um *primer* auto-condicionante a partir do aumento da concentração do monômero hidrófilo 2-metacriloxietil-fenil hidrogênio fosfato (Phenyl-P) para níveis superiores a 20%. A solução desenvolvida era capaz de penetrar através da lama dentinária e desmineralizar a dentina adjacente. Ao mesmo tempo em que condicionam a dentina, os monômeros penetram através das fibrilas colágenas e possibilitam que a resina adesiva, aplicada posteriormente, formasse a camada híbrida (Nakabayashi & Saimi, 1996). Assim, estes primeiros sistemas auto-condicionantes era utilizados por meio de uma técnica de dois passos. O passo seguinte na busca de uma técnica mais simples foi a incorporação de monômeros resinosos hidrófobos e do sistema de iniciação da reação de polimerização aos *primers* auto-condicionantes. O primeiro destes sistemas, também denominados de “all-in-one” (todos em um), foi o adesivo Prompt-L-Pop, lançado pela ESPE (Seefeld, Alemanha) em 1998 (Rosa & Perdigão, 2000).

Entretanto, a simplificação dos sistemas adesivos pela incorporação de monômeros hidrófilos e hidrófobos na mesma solução acarretou alguns problemas relacionados à estabilidade do polímero formado e à incompatibilidade destes materiais com compósitos que apresentam sistema químico de ativação (Tay & Pashley, 2003). Esta incompatibilidade foi inicialmente observada por meio de falhas da união quando resinas compostas quimicamente ativadas eram utilizadas para a confecção de núcleos de preenchimentos juntamente com sistemas adesivos convencionais (que utilizam a etapa do condicionamento ácido de forma separada) de frasco único (Swift, 1998). A primeira explicação aventada era que

esta incompatibilidade era causada pela interação química entre a amina terciária, acelerador da reação de ativação química de polimerização, presente no compósito e os monômeros resinosos ácidos não-reagidos da camada mais superficial do adesivo, que tem a polimerização inibida pela presença do oxigênio (Yamauchi, 1986; Gauthier *et al.*, 2005). Isto ocorre porque a amina terciária doa um elétron para o monômero ácido, perdendo assim sua capacidade de reagir com o peróxido de benzoíla, o que iria levar formação do radical livre responsável pelo desencadeamento da reação de polimerização (Ikemura & Endo, 1999). Apesar de também possuírem aminas terciárias no sistema de iniciação, a reação de polimerização os compósitos fotoativados não é inibida pelo fato das aminas utilizadas neste sistema serem menos nucleofílicas, não sendo usualmente inativadas pelos monômeros ácidos nas concentrações em que esses são incorporados aos sistemas adesivos (Suh *et al.*, 2003). Em cimentos resinosos duais esta incompatibilidade só ocorre quando o cimento não é fotoativados (Pfeifer *et al.*, 2003).

Buscando neutralizar esta incompatibilidade, catalisadores químicos (agentes redutores) foram adicionados aos sistemas de união simplificados. Um destes catalisadores é o sal derivado do ácido sulfínico aromático que é utilizado na versão dual dos sistemas adesivos Prime&Bond 2.1 e NT (Dentsply Ind. e Comércio Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil) em um frasco separado denominado de self-cure activator (Dentsply Ind. e Comércio Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil). A reação desses sais com os monômeros resinosos ácidos, além de aumentar teoricamente a conversão destes, produz radicais livres fenil ou sulfonil benzeno como produto, que funcionam como iniciadores da reação química de polimerização do compósito, reduzindo a incompatibilidade (Ikemura & Endo, 1999). Entretanto, Swift *et al.* (2001) observaram apenas um leve aumento significativo dos valores de união do Prime&bond NT a um compósito quimicamente ativado quando utilizaram o self-cure activator. Já Suh *et al.* (2003) observaram um aumento da taxa de polimerização e do grau de conversão final de um compósito quimicamente ativado com a utilização deste catalisador combinado a um adesivo

simplificado. Entretanto, o grau de conversão ainda permaneceu inferior ao obtido apenas com compósito sem contato com o monômero ácido.

Outra observação importante feita foi que compósitos fotoativados também tinham a união a sistemas de união simplificados (convencional de dois passos e auto-condicionante passo único) comprometida quando eram deixados em contato com estes adesivos por períodos longos, previamente a fotoativação (Tay *et al.*, 2001). Isto ocorre porque estes adesivos tornam-se membranas semi-permeáveis após a sua polimerização, permitindo a passagem de água da dentina para a interface de união do adesivo com o compósito (Tay *et al.*, 2002, Tay *et al.*, 2003). Esta permeabilidade deve-se a incorporação de água, ou à separação de fase do adesivo, levando à formação de poros através da camada adesiva. Devido ao aspecto ramificado desta porosidade, este fenômeno é denominado de “water trees” (árvores de água) (Tay *et al.*, 2002). O tempo necessário para esta passagem de água ocorre nos cimentos duais quando não são fotoativados, uma vez que a reação de polimerização se processa lentamente. O mesmo é passível de ocorrer quando a fotoativação destes cimentos é feita tardiamente. A passagem de água para a interface de união entre compósito e dentina leva a dois fenômenos: polimerização por emulsão dos monômeros hidrófobos e formação de bolhas na superfície da resina composta em contato com o adesivo, sendo este fenômeno denominado de “osmotic blistering”, ou formação de bolhas por osmose (Tay *et al.*, 2004). Em função da menor viscosidade, este fenômeno é mais propenso de ocorrer quando são utilizados cimentos resinosos (Mak *et al.*, 2002). A presença de bolhas de água próximo à interface cria áreas de propagação de tensões, que reduzem a força necessária para o rompimento da interface adesivo-compósito (Tay *et al.*, 2003).

Além de se unir ao substrato dental, é importante que o cimento resinoso também se una à restauração indireta e/ou pino intra-radicular. Tanto para restaurações em cerâmicas e resina composta indireta, como para pinos resinosos reforçados por fibras, a união ocorre basicamente seguindo o mesmo princípio utilizado para união tecido dental. Assim, o adesivo, ou próprio cimento

resinoso, penetra nas retenções criadas na superfície destes materiais, obtendo-se uma retenção micro-mecânica. Outro mecanismo de união dos cimentos resinosos é químico, sendo obtida por meio da utilização de um agente silano. O agente silano mais utilizado na odontologia é o γ -metacriloxipropil-trimetoxisilano (γ -MPS), sendo este uma molécula bi-funcional, capaz de se unir simultaneamente a uma porção orgânica e a outra inorgânica (Monticelli *et al.*, 2006a). A estrutura química do silano apresenta o radical $R'-Si(OH)_3$, em que R' é um grupamento organo-funcional, que consegue formar ligação covalente com os monômeros metacrilatos do adesivo ou do cimento resinoso. Já o grupamento alquil é hidrolizado e forma o silanol ($SiOH$) que forma ligação covalente com a sílica presente em partículas inorgânicas (Barghi, 2000).

O condicionamento da cerâmica e da resina composta é necessário para que haja tanto retenção micro-mecânica como união química. No caso de pinos resinosos reforçados por fibra, estes são compostos por uma matriz de resina epóxica envolvendo as fibras que podem ser quartzo (vidro) ou carbono. A resina epóxica exibe elevado grau de conversão e uma cadeia polimérica com alta densidade de ligações cruzadas, não apresentando sítios reativos para se unirem aos monômeros resinosos do cimento resinoso (Lassilla *et al.*, 2004). O jateamento do pino com partículas de óxido de alumínio ou condicionamento com ácido fluorídrico têm sido muito utilizados a fim de se obter retenção micro-mecânica (Sahafi *et al.*, 2003). Entretanto, estes tratamentos, apesar da obtenção de bons valores de união, alteram negativamente as propriedades mecânicas dos pinos (Sahafi *et al.*, 2004). Em adição, o agente silano γ -MPS não se une satisfatoriamente à resina epóxica (Monticelli *et al.*, 2006a). Assim, soluções de permanganato de potássio, etóxido de sódio e peróxido de hidrogênio foram propostas como tratamento químico da superfície de pinos (Monticelli *et al.*, 2006b). Estas removem de forma seletiva a resina epóxica, expondo a fibras que, em sua maioria, possuem sílica na sua composição, sendo passíveis de união ao agente silano (Vano *et al.*, 2006).

Em relação às cerâmicas odontológicas, o tratamento é dependente da sua composição. Basicamente, as cerâmicas odontológicas são compostas de duas fases distintas: matriz vítrea e fase cristalina. A matriz vítrea é baseada em numa estrutura de sílica, em que tetraedros de SiO_4 são unidos por meio de compartilhamento de suas extremidades (Anusavice, 2003). Já a fase cristalina confere reforço às cerâmicas. Em cerâmicas reforçadas, diversos cristais são adicionados, como a alumina, a leucita, o dissilicato de lítio e a zircônia, os quais atuam como bloqueadores da propagação de fendas quando a cerâmica é submetida a tensões de tração, aumentando a resistência do material. Entretanto, este reforço leva a uma redução da fase vítrea, que é a fase da cerâmica passível de condicionamento pelo ácido hidrofúorídrico. A reação de condicionamento ocorre pela reação entre este ácido e a sílica, formando o sal hexafluorsilicato, que é removido pela lavagem da restauração. Em função disso, o condicionamento com este ácido para criar retenções mecânicas para cimentação adesiva só é indicado em cerâmicas que apresentam considerável quantidade de matriz vítrea. Além disso, pelo fato de apresentar sílica, a matriz vítrea também pode ser unir quimicamente aos materiais resinosos através da utilização de um agente silano. Em suma, a presença de matriz vítrea é de grande importância para a obtenção da união do cimento resinoso às cerâmicas odontológicas.

Cerâmicas feldspáticas, que possuem pouca fase cristalina, são facilmente condicionadas. Este condicionamento pode ser obtido através da utilização de ácido hidrofúorídrico numa concentração de 8 a 10% por um tempo de 2 a 5 minutos e meio (Soares *et al.*, 2005). Cerâmicas reforçadas por leucita são condicionadas em apenas 1 minuto. Já para as que possuem dissilicato de lítio como reforço, o condicionamento é conseguido em 20 segundos. Esta redução no tempo é proporcional à diminuição na quantidade de matriz vítrea. Seguindo este raciocínio, o condicionamento com ácido hidrofúorídrico não possui efeito significativo em cerâmicas cristalinas, como Procera (NobelBiocare, Zurich-Flughafen, Suíça) ou In-Ceram (Vita, Säckingen, Alemanha), que praticamente não apresentam matriz vítrea. A utilização do silano também não tem efeito nestas

cerâmicas (Sen *et al.*, 2000). A criação de retenções em cerâmicas cristalinas pode ser obtida pelo jateamento com óxido de alumínio (Borges *et al.*, 2003). Entretanto, o jateamento cria defeitos internos nas restaurações cerâmicas e aumenta a chance de fratura destas restaurações quando colocadas em função (Tompson & Rekow, 2004). Outra observação é que o óxido de alumínio apresenta dureza similar à alumina utilizada no reforço de cerâmicas. Assim, o jateamento leva ao amassamento das partículas sem que se consiga a criação de retenções (Borges *et al.*, 2003). Preparos cavitários com características retentivas são a melhor forma de conseguir retenção satisfatória destas restaurações. Outra alternativa é a utilização de cimentos resinosos que contenham o monômero resinoso 10-MDP, que se unem quimicamente à óxidos metálicos como os óxidos de alumínio e de zircônio (Borges *et al.*, 2007).

Já para o condicionamento de resinas compostas indiretas, o jateamento com óxido de alumínio é bastante efetivo. Estes compósitos apresentam alto grau de conversão, com pouca quantidade de monômero resinoso residual, em função da polimerização extra-oral que é utiliza maior intensidade de luz na fotoativação e, muitas vezes, calor para aumentar a mobilidade reacional. Assim, diante da impossibilidade de união química entre os monômeros resinosos do cimento e os da restauração de resina, a criação de retenções mecânicas torna-se importante. Além de criar uma superfície irregular que possibilita a penetração do adesivo/cimento resinoso, o jateamento remove preferencialmente a matriz orgânica do compósito, expondo as partículas de carga que podem ser silanizadas, possibilitando união química ao sistema de cimentação resinoso (Imamura *et al.*, 1996). Resinas compostas diretas, como a Filtek Z-250 (3M ESPE, St. Paul., MN, EUA), têm sido utilizadas para a confecção de restaurações indiretas (Camacho *et al.*, 2007). Soares *et al.* (2004) encontrou os maiores valores de união à resina composta Filtek Z-250 a partir o jateamento da restauração com partículas óxido de alumínio de 50 µm por dez segundos, seguido pela aplicação de um agente silano.

Diversos ensaios têm sido utilizados para a mensuração da resistência de união, sendo mais utilizados os de tração e cisalhamento (De Munck *et al.*, 2005). Uma crítica feita a estes ensaios é que tanto o cisalhamento (Versluis *et al.*, 1997) quanto a tração (Van Noort *et al.*, 1991) apresentam um alto índice de falhas coesivas do substrato. Assim, o verdadeiro valor de união entre o adesivo e o substrato não é mensurado, sendo a resistência de união sub-estimada. Em vista disto, Sano *et al.* (1994) desenvolveram o ensaio de tração em áreas menores, aproximadamente 1 mm², sendo este teste denominado de micro-tração. Este teste, além de reduzir o número de falhas coesivas, principalmente pela técnica de confecções de palitos - *no-trimming* - (Pashely *et al.*, 1999), levou a maiores valores de resistência de união. A explicação é que há uma menor chance de incorporação de defeitos, que reduziriam os valores de união, em áreas menores (Sano *et al.*, 1994). Entretanto, a técnica de confecção de corpos-de-prova para o ensaio de micro-tração é crítica, sendo alguns destes perdidos durante esta etapa (Sadek *et al.*, 2006). Seguindo o mesmo princípio da micro-tração, foi desenvolvido o ensaio de micro-cisalhamento, utilizando cilindros de até 1mm de diâmetro na confecção dos corpos-de-prova (Phrukkanon *et al.*, 1998). A principal vantagem dos ensaios de cisalhamento sobre os de tração é a menor geração de tensões na interface de união durante a confecção de corpos-de-prova. Além disso, o cisalhamento possibilita a mensuração do valores de união obtidos imediatamente após os procedimentos de união, o que é de grande importância, uma vez que as tensões geradas pela contração de polimerização começam a atuar minutos após o início da reação de polimerização.

3. PROPOSIÇÃO

Os objetivos deste estudo foram avaliar o efeito do modo de ativação da reação de polimerização (ausência de fotoativação, fotoativação imediata ou após cinco minutos) de três cimentos resinosos duais sobre:

- a) Cinética de conversão;
- b) Resistência à tração diametral e módulo de elasticidade;
- c) Resistência máxima à tração;
- d) Desenvolvimento de tensões de contração de polimerização e tensão máxima;
- e) Resistência ao teste de cisalhamento da interface de união, após 10 minutos e 24 horas da manipulação, de cilindros, confeccionados com os sistemas de cimentação de cada cimento, unidos a blocos de compósito.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os cimentos resinosos duais utilizados neste trabalho foram Enforce (Dentsply Ind. e Comércio Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil), RelyX ARC (3M ESPE Dental Products, St. Paul, MN, EUA) e Panavia F (Kuraray Dental Co., Okayama, Japão) – Figura 1. A composição dos cimentos resinosos utilizados está descrito na Tabela 1.

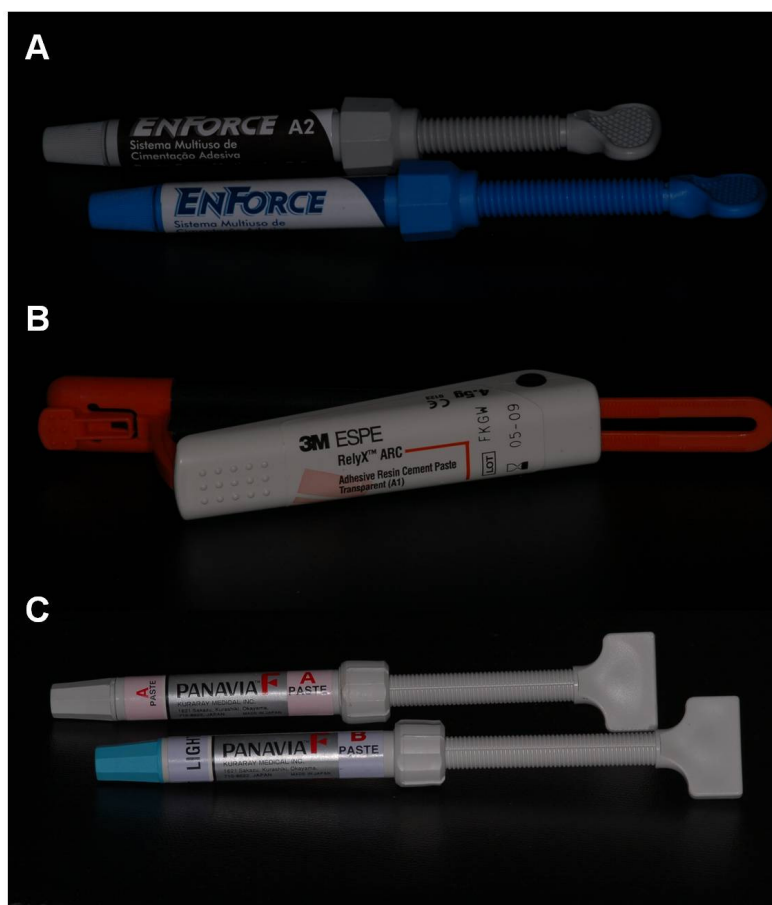


Figura 1. Cimentos resinosos duais avaliados: (A) Enforce, (B) RelyX ARC e (C) Panavia F.

Tabela 1. Composição dos cimentos resinosos utilizados

Cimento	Composição*	% Carga (volume)
Enforce	Pasta Base (A2): Trietilenoglicol-dimetacrilato (TEGDMA), Bisfenol glicidil dimetacrilato (Bis-GMA), vidro de boro silicato, alumínio e bário silanizados, canforoquinona (CQ), Etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB), Hidroxitolueno butilado (BHT), pigmento minerais e di-hydroxietil p-toluidina (DHEPT) Pasta catalisadora: Dióxido de Titânio, Sílica Pirolítica Silanizada, Pigmento Mineral, Bis-GMA, BHT, EDAB, TEGDMA e peróxido de benzoíla (BPO).	66,0
RelyX ARC	Pasta A (Transparent A1) – Bis-GMA, TEGDMA, pigmentos, Carga de Sílica/Zircônia, polímero dimetacrilato, amina e CQ. Pasta B – Bis-GMA, TEGDMA, polímero dimetacrilato, Carga de Sílica/Zircônia e BPO.	67,5
Panavia F	<i>Paste A</i> (Light): Dimetacrilatos hidrófilos e hidrófobos, 10-metacriloxydecil di-hidrogênio fosfato (10-MDP), sílica coloidal, CQ e BPO. <i>Paste B</i> : Dimetacrilatos hidrófilos e hidrófobos, vidro de bário silanizado, óxido de titânio, fluoreto de sódio, sílica coloidal, DHEPT e sulfinato de sódio benzênico T-isopropílico.	78,0

* Segundo informações dos fabricantes.

Todos os cimentos resinosos duais foram utilizados com três diferentes modos de ativação da reação de polimerização: 1) Sem fotoativação – as pastas base e catalisadora foram misturadas, mas o cimento não foi fotoativado; 2) Fotoativação imediata – as pastas foram misturadas e foi realizada a fotoativação do cimento imediatamente após a sua manipulação/inserção e 3) Fotoativação tardia – após a manipulação do cimento e sua inserção, aguardou-se cinco minutos previamente à fotoativação deste. A fotoativação dos sistemas adesivos e cimentos resinosos, quando necessário, foi efetuada sempre com o aparelho de lâmpada halógena Optilux 501 (Kerr/Demetron, Orange, CA, EUA), que apresenta densidade de potência de aproximadamente 800 mW/cm^2 , sendo esta aferida durante todo o experimento com o radiômetro acoplado ao aparelho.

Desta forma, os fatores em estudo foram:

- Modo de ativação da reação de polimerização em três níveis: ausência de fotoativação, fotoativação imediata e fotoativação tardia.

- Cimento resinoso em três níveis: Enforce, RelyX ARC e Panavia F.

Para o ensaio de resistência de união, foi utilizado mais um fator em estudo que foi o tempo de realização do ensaio em dois níveis: após 10 minutos e 24 horas da manipulação do cimento.

4.1 Cinética de conversão

As mensurações da cinética e do grau de conversão dos cimentos resinosos foram realizadas em um espectrômetro de raios infra-vermelhos transformado de Fourier - FTIR (Prestige21; Shimadzu, Columbia, ML, USA), com um elemento de refletância total atenuada acoplado - ATR, o qual possui um cristal horizontal de Seleneto de Zinco (Pike Technologies, Madison, WI, USA) no centro que funciona com substrato ativo para os raios infra-vermelhos – Figura 2. Para a mensuração, partes iguais das pastas base e catalisadora do cimento resinoso foram manipuladas por 15 segundos em uma placa de vidro e uma

pequena porção do cimento resinoso manipulado foi posicionada sobre o cristal (Figura 3) e coberto com uma lamínula de vidro. Essa última etapa foi realizada para evitar a inibição da reação de polimerização pelo oxigênio e para possibilitar a colocação de um bloco de resina composta interposto entre o cimento e a ponta do aparelho fotopolimerizador.

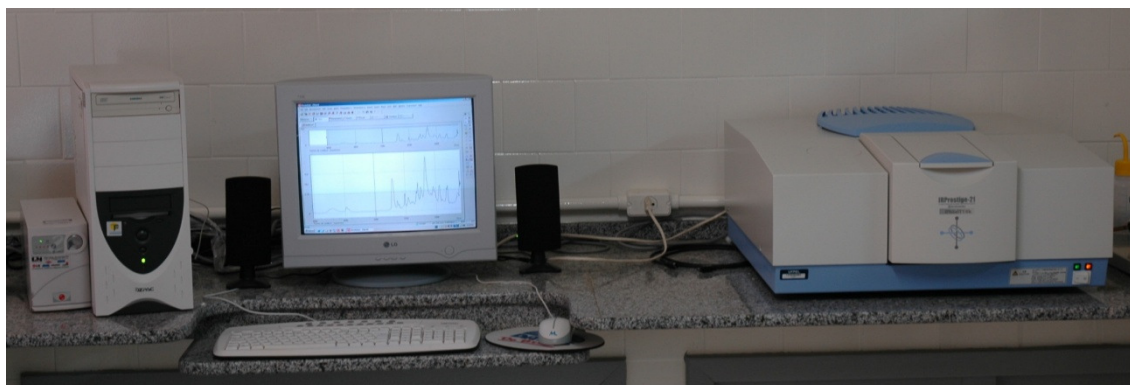


Figura 2. Espectrômetro de raios infra-vermelhos transformado de Fourier (FTIR) usado no experimento.

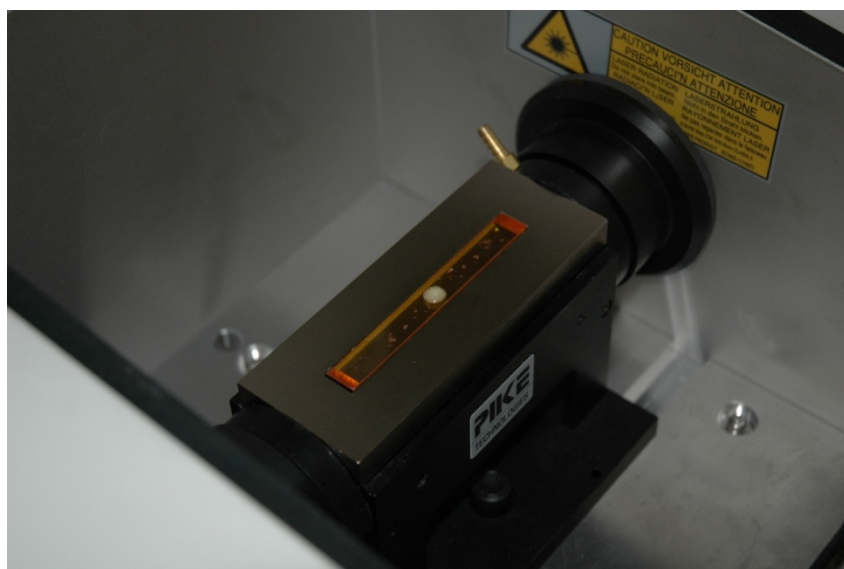


Figura 3. Cimento resinoso posicionado sobre o cristal de Seleneto de Zinco do elemento de reflectância total atenuada.

A utilização deste bloco de compósito objetivou simular uma situação clínica, em que o cimento resinoso é utilizado na cimentação de peças protéticas de compósito e a fotoativação do cimento é realizada através deste material. Para a confecção deste bloco, uma porção do compósito Z-250 (3M ESPE Dental Products, St. Paul, MN, USA), na cor A2, foi inserido em uma matriz de teflon com 12 mm de diâmetro interno e 2 mm de espessura, sendo em seguida fotoativado por 20s. Durante a fotoativação da resina composta, uma tira de poliéster foi mantida sobre o compósito. O diâmetro do bloco de compósito era maior do que o da ponta utilizada acoplada no aparelho fotopolimerizador (11 mm), fazendo com que todo o diâmetro do feixe da luz emitida pelo aparelho atingisse o bloco.

Com o cimento resinoso, coberto pela lamínula de vidro e esta pelo bloco de compósito, posicionado sobre o cristal, foram obtidos espectros infravermelhos com o auxílio do programa IRSolution (Shimadzu) presente em microcomputador ligado ao espectrômetro. O programa foi utilizado no modo de monitoramento da varredura, usando a apodização Happ-Genzel, com uma resolução de 4 cm^{-1} e os espectros sendo coletados no intervalo de 1665 a 1580 cm^{-1} . Com os parâmetros utilizados, um espectro era coletado a cada 6 segundos. A cinética de conversão de todos os cimentos foi monitorada durante 1 hora, sendo o experimento realizado em uma sala com temperatura ($23\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) e umidade ($60\pm 5\%$) controladas. O primeiro espectro coletado foi considerado como do cimento resinoso não-polimerizado e foi utilizado no cálculo do grau de conversão. A fotoativação, no caso dos cimentos utilizados no modo dual (com fotoativação), foi realizada com a ponta do aparelho fotopolimerizador tocando a superfície do bloco de resina composta e pelo tempo recomendado por cada fabricante: Enforce – 30 segundos, RelyX ARC – 40 segundos e Panavia F – 20 segundos.

O cálculo do grau de conversão, realizado a cada 6 segundos, foi feito baseado na proporção entre as duplas ligações de carbono alifáticas e aromáticas, usadas como padrão interno, nos estados polimerizados e não polimerizados – Figura 4. Durante a reação de polimerização, a absorbância das duplas ligações

de carbono aromáticas (c1ccccc1) permanece constante, enquanto que há uma redução da quantidade de duplas ligações alifáticas ($-C=C-$). A dupla ligação de carbono alifática absorve a energia no comprimento de onda de 1638 cm^{-1} , enquanto que a aromática no comprimento de 1608 cm^{-1} .

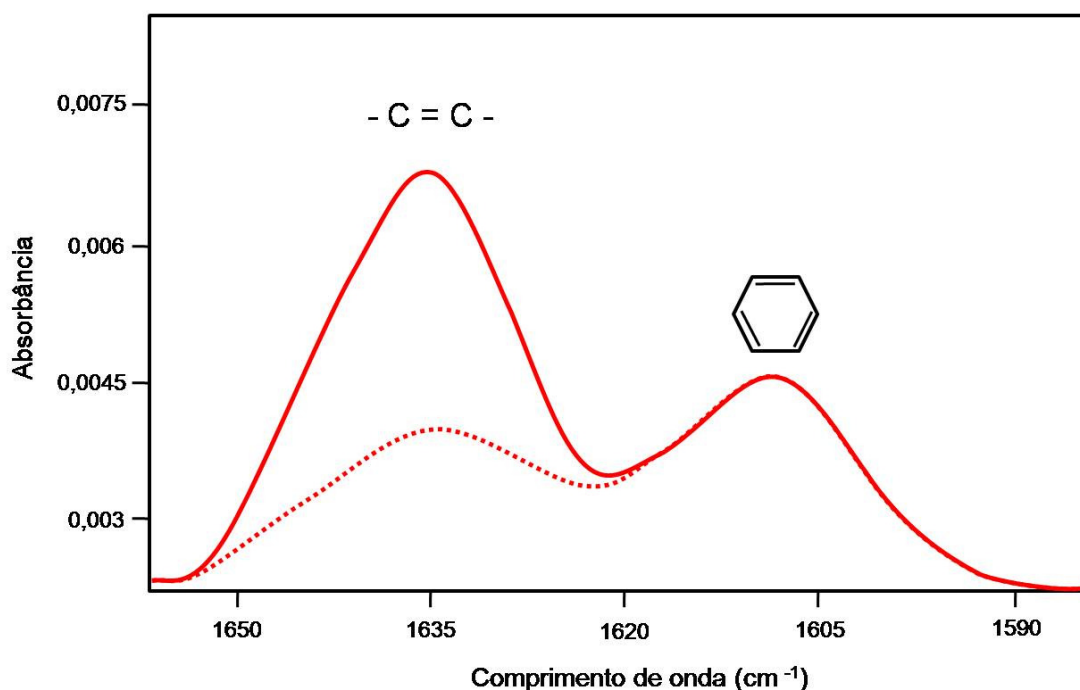


Figura 4. Representação esquemática das curvas do cimento resinoso não-polimerizado (linha contínua) e polimerizado (linha pontilhada).

Para o cálculo, foi utilizado a técnica de *baseline* (Rueegeberg et al., 1990), que foi traçado pelo próprio programa IRSolution. A partir desta, foram mensurados alguns parâmetros pelo próprio programa – Figura 5. A intensidade corrigida dos picos observados nos comprimentos de onda 1638 cm^{-1} e 1608 cm^{-1} foi utilizada na seguinte fórmula: $R = \text{intensidade em } 1638\text{ cm}^{-1} / \text{intensidade em } 1608\text{ cm}^{-1}$, sendo o grau de conversão (%) = $100 - (R \text{ do cimento polimerizado} / R \text{ do cimento não polimerizado}) \times 100$.

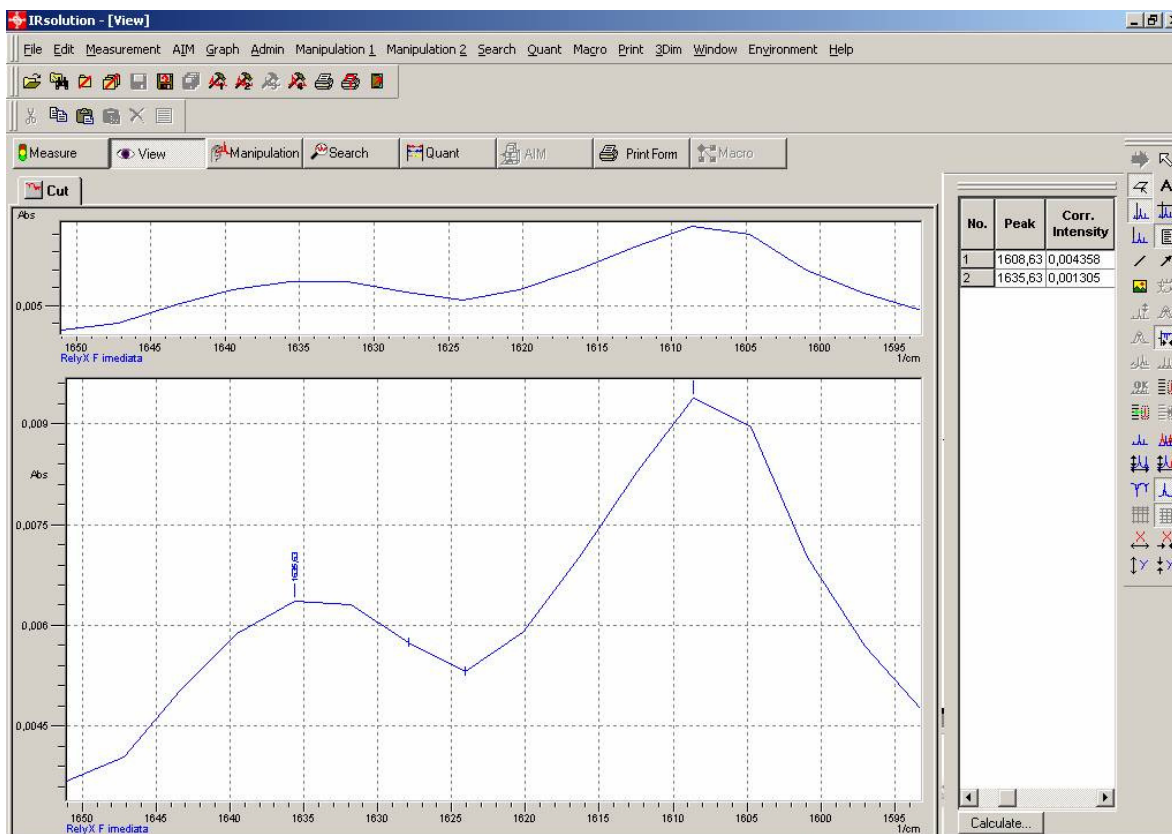


Figura 5. Programa utilizado para a mensuração das intensidades corrigidas dos picos em 1605 e 1638 cm^{-1} , utilizados no cálculo do grau de conversão.

Tendo em vista que o fabricante do Panavia F afirma que este cimento resinoso só deve ser utilizado na presença do primer auto-condicionante do sistema na ausência de fotoativação, foram feitas mais três mensurações (uma para cada modo de ativação) da cinética de conversão do Panavia F misturado ao ED Primer. Foi utilizada a proporção de 54 mg do cimento resinoso Panavia F (27 mg de cada pasta), mensurado em balança analítica de precisão (AG-200; Gehaka, São Paulo, SP, Brazil), com 1 μL (1,4 mg) de solução de ED Primer. Para a obtenção desta proporção do ED Primer, uma gota dos líquidos A e B do primer foram dispensadas em um pote dappen. Em seguida, os líquidos foram misturados com um aplicador *microbrush* (Microbrush Corporation, Grafton, WI, EUA) e um

leve jato de ar foi aplicado sobre a solução para auxiliar na volatilização do solvente (água). Então, foi aprisionado 1 μ L da solução remanescente com auxílio de uma micropipeta (model NPX 2; Nichipet EX, Santa Clara, CA, EUA) e esta foi dispensada em uma placa de vidro, onde já se encontrava o cimento resinoso. O cimento foi manipulado juntamente com o ED Primer e colocado sobre o cristal acoplado ao espectrômetro. Esta mistura foi também utilizada para o Panavia F nas outras metodologias deste trabalho.

Os dados de grau de conversão em cada tempo foram abertos no programa SigmaPlot 9.0 (Systat Software Inc., San Jose, CA, EUA), onde foram traçados os gráficos de grau de conversão versus tempo. A partir deste gráfico, foram obtidas curvas de regressão não-linear utilizando a fórmula de Hill de três parâmetros. Para o modo de fotoativação tardia, a curva foi dividida em duas partes, antes e após a fotoativação, sendo feita uma análise de regressão para cada parte. Os dados resultantes das curvas de regressão foram utilizados para o cálculo da taxa de polimerização. A taxa de polimerização foi calculada baseada no acréscimo de conversão em cada segundo, subtraindo o grau de conversão do tempo t do obtido no tempo $t-1$. As curvas de taxa de polimerização também foram traçadas utilizando o programa SigmaPlot 9.0.

4.2 Tração diametral e rigidez relativa

Todas as amostras do Panavia F foram confeccionados para as metodologias a seguir utilizando o ED Primer na proporção já descrita. As amostras para o ensaio de tração diametral foram confeccionados com uma matriz circular de silicone de adição (Aquasil, Dentsply DeTrey, Konstanz, Germany) com 5 mm de diâmetro interno e 2,5 mm de altura. Para isso, os cimentos foram manipulados, misturando as pastas base e catalisadora, e inseridos na matriz (Figura 6 - A). Uma tira de poliéster foi posicionada sobre os cimentos para evitar a inibição da reação de polimerização pelo oxigênio (Figura 6 - B) e sobre esta tira foi colocado um bloco de resina composta, o mesmo utilizado na mensuração da

cinética de conversão. Para o modo dual de reação de polimerização, a fotoativação foi realizada pelos tempos requeridos pelos respectivos fabricantes (descrito anteriormente) com a ponta do aparelho fotopolimerizador posicionada sobre a superfície da resina composta (Figura 6 - C). Após serem confeccionados, os corpos-de-prova, cinco por modo de ativação para cada cimento, foram armazenados a seco e ao abrigo da luz por 24 horas em uma estufa a 37°C.

Antes de serem ensaiados, as medidas de altura e diâmetro das amostras foram mensuradas com um paquímetro digital (FowlerSylvac, Sylvac SA, Crissier, Switzerland) com precisão de 0,01 mm. Todas as variações nessas medidas foram anotadas e transferidas ao programa utilizado para o ensaio de traço diametral acoplado à máquina de ensaios Emic DL-500 (EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda, São José dos Pinhais. PR, Brasil). Essas informações possibilitaram que o programa fornecesse os valores de resistência à tração diametral. Em seguida, as amostras foram posicionadas na máquina de ensaios de forma que a base do cilindro ficasse na posição vertical. Uma ponta de base cilíndrica e plana, ligada à célula de carga (500 N), foi posicionada sobre a superfície do corpo-de-prova oposta àquela que tocava a base do dispositivo (Figura 7 – A). Através desta ponta foi aplicado um carregamento de compressão sobre os corpos-de-prova numa velocidade de 1 mm/minuto até que ocorresse a fratura desta (Figura 7 – B).

Ao fim dos ensaios, os dados de resistência máxima à tração diametral, em Mega Pascal (MPa), fornecidos pelo programa foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) de dois fatores (cimento resinoso e modo de ativação). O mesmo programa de ensaios mecânicos traçava uma curva de força versus deslocamento para todos os corpos-de-prova durante o ensaio de tração diametral. A partir da inclinação da porção reta, correspondente à deformação elástica, das curvas traçadas foi calculado, pelo próprio programa, a rigidez relativa de cada corpo-de-prova. Desta forma, cinco mensurações foram feitas para cada condição experimental. Os dados de rigidez relativa também foram submetidos à ANOVA de dois fatores.

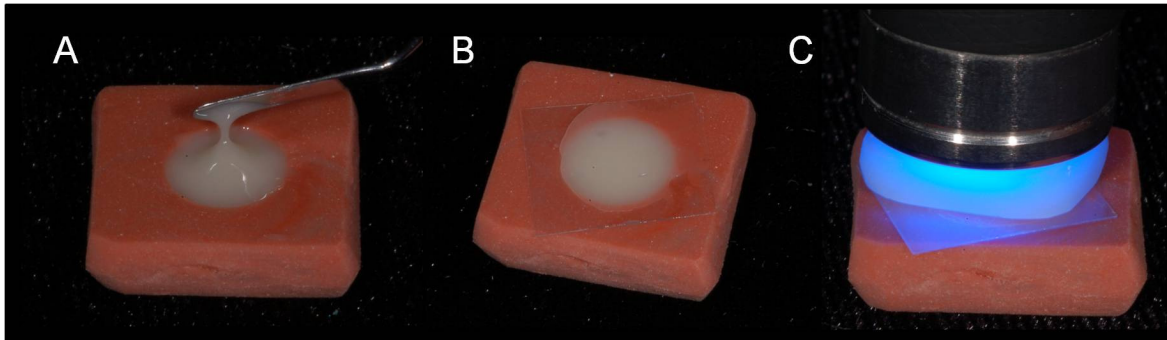


Figura 6. A – Inserção do cimento resinoso na matriz de silicone de adição com auxílio de uma espátula de inserção de resina composta, B – matriz de poliéster posicionada sobre o cimento e C – fotoativação do cimento com a interposição de um bloco de compósito entre a matriz de poliéster e a ponta do aparelho fotopolimerizador.

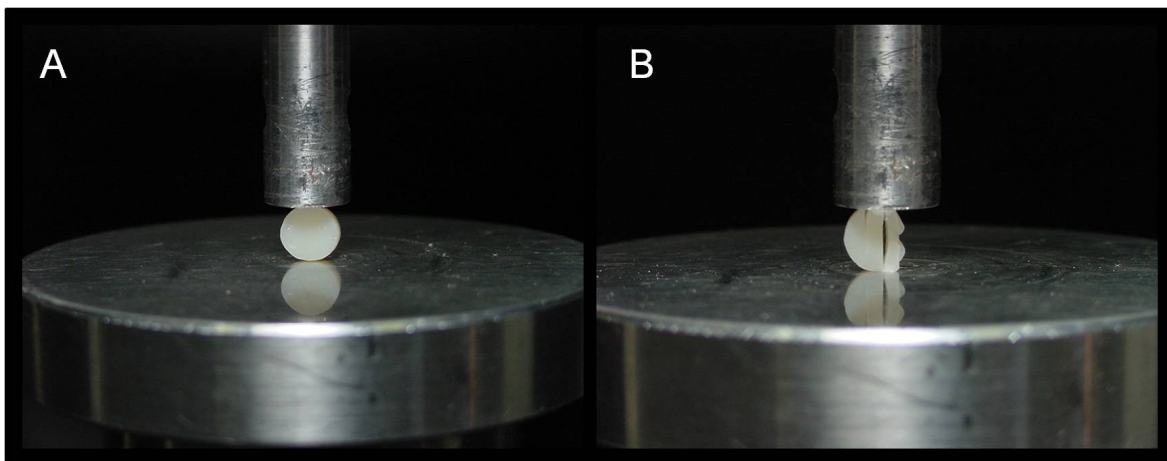


Figura 7. A – Corpo-de-prova posicionado no dispositivo para o ensaio de tração diametral e B – amostra fraturada após o ensaio.

4.3 Resistência máxima à tração

Uma ampulheta plástica com 1 mm de espessura, 13 mm de comprimento e 0,9 mm de menor largura (área da constrição) foi moldada com silicone de adição (Aquasil) de consistência pesada para produzir matrizes. Foram confeccionadas dez matrizes para cada condição experimental, totalizando noventa ao todo. De posse das matrizes, os cimentos resinosos foram manipulados e inseridos nas mesmas. Para os grupos em que o cimento foi fotoativado, a fotoativação foi realizada através de um bloco de resina composta Z-250, cor A2, que cobria toda a área em formato de ampulheta da matriz. A confecção dos corpos-de-prova está ilustrada na Figura 8. A remoção dos corpos-de-prova foi realizada após 24 horas, sendo que estes ficaram armazenados a seco e ao abrigo da luz em uma estufa a 37°C durante este período. Após a remoção, os corpos-de-prova apresentavam o formato semelhante à ampulheta com as mesmas dimensões da matriz plástica utilizada como modelo.

Para o ensaio de resistência máxima à tração, os corpos-de-prova foram colados ao dispositivo de micro-tração acoplado à máquina de ensaios universal Instron (modelo 4411). A colagem foi realizada com adesivo à base de cianocrilato – Super Bonder gel (Loctite Brasil Ltda, Itapevi, SP, Brasil) – nas extremidades da ampulheta e com o longo eixo do corpo-de-prova perpendicular à base do dispositivo. O ensaio de tração foi realizado a uma velocidade 0,5 mm/minuto, utilizando célula de carga de 500N, até que ocorresse a ruptura da amostra – Figura 9. Os dados em KgF foram convertidos em MPa através da seguintes fórmula: $MPa = KgF * 9,8 / \text{área}$, sendo a área (mm^2) calculada pela multiplicação da espessura do corpo-de-prova pela largura deste no local da constrição, onde ocorreu a ruptura. Essas medidas foram mensuradas com o auxílio de um paquímetro digital. Os dados em MPa foram submetidos a ANOVA de dois fatores.

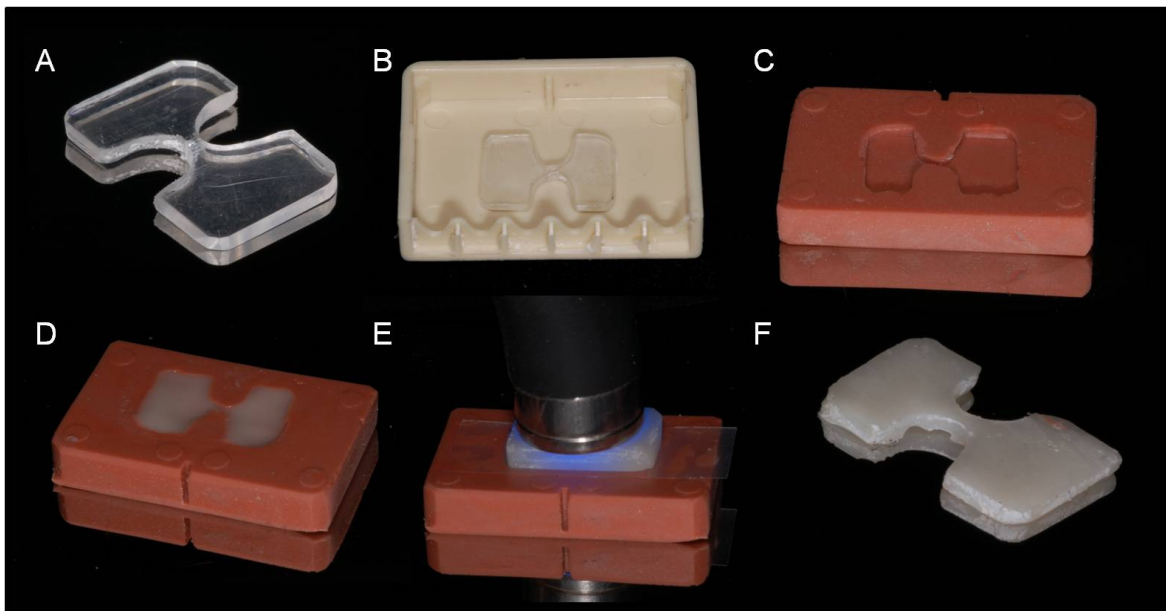


Figura 8. Confeção dos corpos-de-prova para o ensaio de resistência máxima à tração. (A) – ampulheta plástica usada como modelo, (B) – dispositivo para moldagem, (C) – molde obtido e usado como matriz, (D) – inserção do cimento na matriz, (E) – fotoativação do cimento e (F) – corpo-de-prova confeccionado.

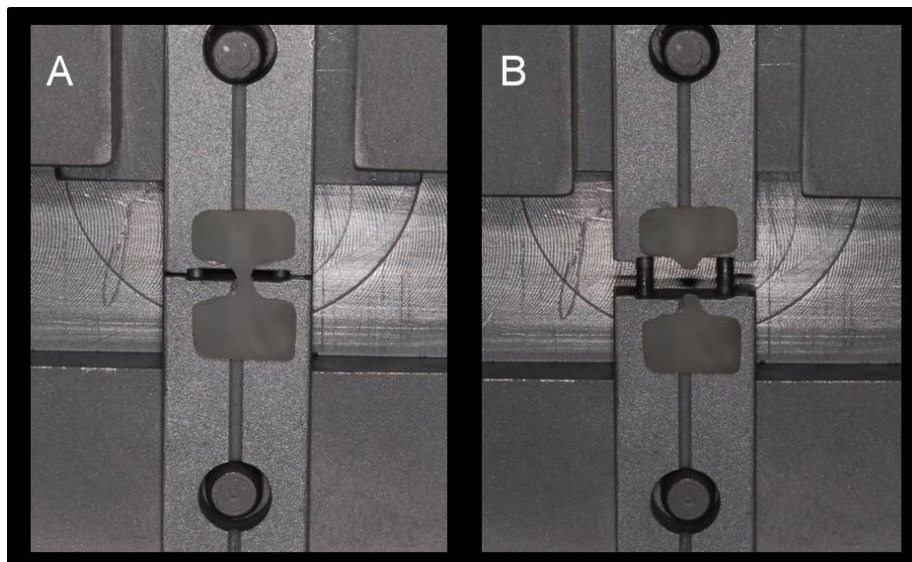


Figura 9. Ensaio de resistência máxima à tração. (A) – corpo-de-prova posicionado no dispositivo de tração e (B) – corpo-de-prova fraturado após a realização do ensaio.

4.4 Tensão de contração de polimerização

Bastões de acrílico – poli (metil metacrilato) - de 6 mm de diâmetro foram seccionados por meio de um disco diamantado dupla face em bastões menores com comprimentos levemente superiores a 13 e 28 mm. Esses bastões seccionados tiveram as suas bases planificadas através de lixa de carbeto de silício (SiC) de granulação 600, sendo desgastados até apresentarem os comprimentos 13 e 28 mm, mensurados através de um paquímetro digital. As duas bases dos bastões de 28 mm foram jateadas com óxido de alumínio (100 μ m), sendo que apenas uma das bases foi jateada nos bastões de 13 mm. A base não jateada destes foi polida com lixa SiC de granulação 1200 e 2000, utilizadas nesta seqüência. Os bastões preparados estão ilustrados na Figura 10.

O monômero da resina acrílica quimicamente ativada (JET Acrílico Autopolimerizante, Artigos Odontológicos Clássico, São Paulo, Brazil) foi aplicado sobre as superfícies jateadas (Figura 11 A) e um leve jato de ar foi aplicado para auxiliar na evaporação dos solventes. Em seguida, uma camada do adesivo do sistema Scotchbond Multi-purpose (3M ESPE, St. Paul, MN, EUA) foi aplicado nestas superfícies com o auxílio de aplicador descartável *microbrush* (Figura 11 B), sendo em seguida fotoativado por 20 segundos. Um bastão de 28 mm foi preso à garra superior da máquina de ensaio universal Instron (modelo 5565, Instron Co., Canton, MA, EUA). Outro bastão, este com 13 mm de comprimento, foi fixado ao orifício de um dispositivo de aço inox preso à garra inferior da máquina, ficando a superfície polida voltada para a base da máquina (Figura 12). Este dispositivo possuía abertura que permitia que a ponta do aparelho fotopolimerizador ficasse em contato com a base polida do bastão menor, por onde foi realizada a fotoativação para os cimentos utilizados no modo de ativação dual (Figura 13).



Figura 10. Bastões de 28 (esquerda) e 13 mm (direita) confeccionados para serem utilizados no ensaio de tensão de polimerização. Note a superfície jateada no bastão maior e a polida no menor.

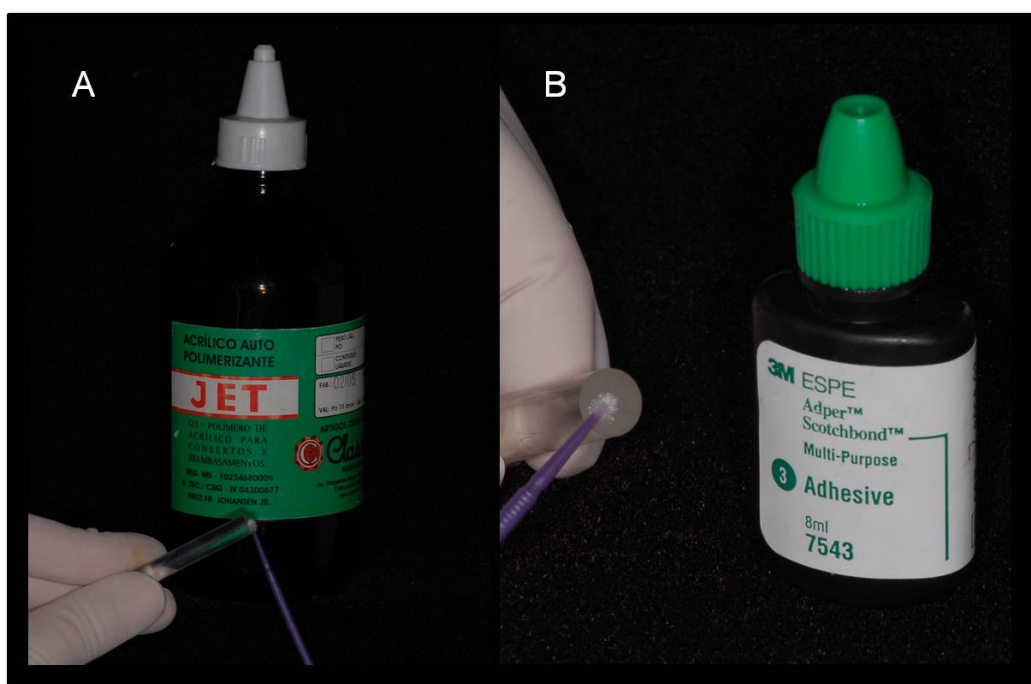


Figura 11. (A) – Aplicação do monômero da resina acrílica ativada quimicamente e (B) – aplicação do adesivo do sistema de união Scotchbond Multi-purpose sobre as superfícies jateadas dos bastões de acrílico.



Figura 12. Esquema do ensaio de tensão de polimerização.

Os cimentos foram manipulados e inseridos entre as superfícies dos bastões que foram aproximados até que distância entre eles fosse de 1 mm. Desta forma, a relação entre área aderida/ área livre (fator de configuração cavitária) foi padronizado em 3. A distância entre as superfícies de colagem dos bastões foi mantida constante por meio do acoplamento de um extensômetro ao sistema (modelo 2630-101, Instron). Com este, a aproximação das superfícies coladas devido à contração de polimerização era prontamente compensada pela movimentação da extremidade ativa da máquina de ensaio no sentido oposto, com precisão de 0,1 μm . O desenvolvimento das tensões foi monitorado através do programa Bluehill 2 (Instron) acoplado à máquina de ensaio – Figura 14.

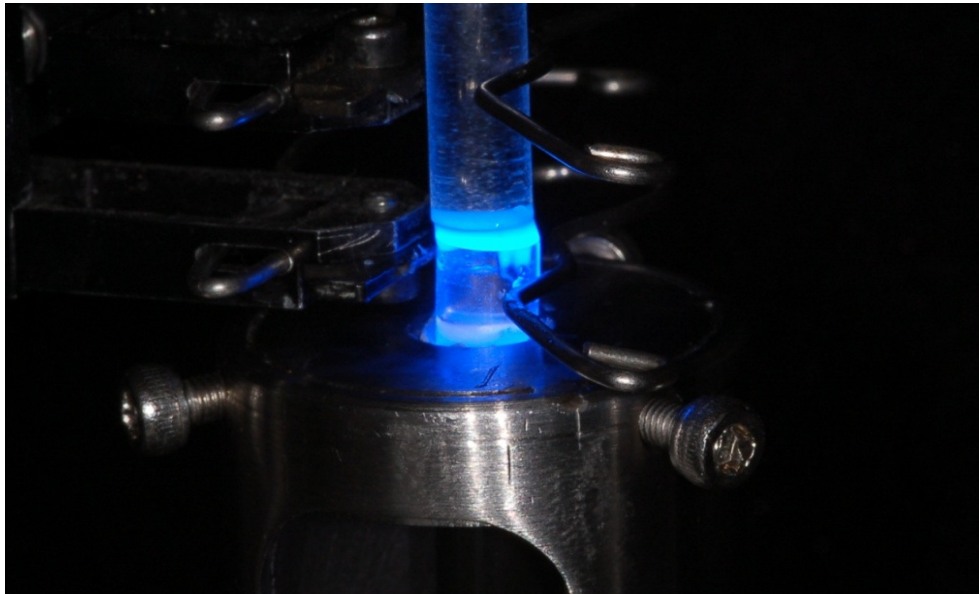


Figura 13. Fotoativação do cimento resinoso através do bastão de 13 mm.

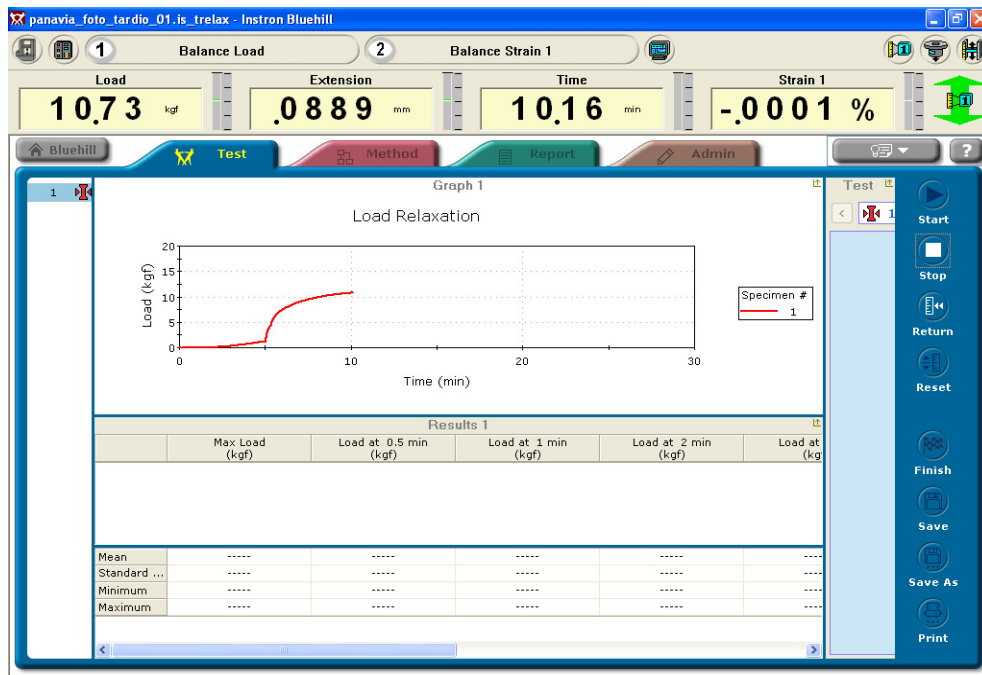


Figura 14. Interface do programa utilizado no monitoramento da tensão de contração.

O monitoramento era iniciado tão logo o cimento fosse acomodado e foi realizado durante 20 minutos, sendo feita uma leitura a cada segundo. Todos os testes foram realizados a 25 °C (± 1 °C) e umidade relativa do ar de 50% (± 10 °C). Para a fotoativação tardia dos cimentos, esta foi realizada após cinco minutos do monitoramento. Os valores de tensão foram fornecidos em KgF e convertidos em MPa através da seguinte fórmula: $\text{MPa} = \text{KgF} * 9,8 / \text{área}$, sendo a área de 28,23 mm² ($A = \pi r^2$). Os dados foram submetidos à ANOVA de dois fatores. O programa de monitoramento da tensão também forneceu os dados da carga (KgF) a cada segundo. Assim, todos esses dados foram convertidos em MPa e foi realizada a média das cinco amostras em cada segundo utilizando o programa Excel (Microsoft Office, Microsoft Corp., Redmond, WA, EUA). A partir destas médias, foram traçadas as curvas de desenvolvimento de tensões de contração de polimerização em função do tempo para cada grupo experimental utilizando o programa SigmaPlot 9.0.

4.5 Resistência de união ao cisalhamento

Blocos de resina composta Z-250, cor A2, foram confeccionados a partir de matriz de silicone de adição com 6 mm de diâmetro interno e 2 mm de altura. O compósito foi inserido dentro da matriz até o seu total preenchimento e uma tira de poliéster posicionada sobre a resina, sendo esta fotoativada por 20 segundos. Em seguida, os blocos foram removidos da matriz e uma nova fotoativação foi realizada através da superfície oposta àquela exposta anteriormente à luz. Foram confeccionados 180 blocos de resina composta, vinte por grupo experimental, sendo dez para cada tempo de avaliação da resistência de união: 10 minutos e 24 horas.

A fim de facilitar o posicionamento dos corpos-de-prova no dispositivo para ensaio de cisalhamento, os blocos de resina composta foram incluídos em cilindros de resina de poliestireno. Para isso, um cilindro de PVC, com 6 mm de altura e 13 mm de diâmetro interno, foi posicionado sobre uma placa

de cera utilidade. Um bloco de resina composta foi posicionado sobre a mesma placa de cera, ficando no interior e no centro do cilindro de PVC. A resina de poliestireno (Piraglass, Piracicaba, SP, Brasil) foi manipulada na proporção de 80 gotas do catalisador para 100 gramas da resina e vertida no interior no cilindro de PVC.

Após a presa da resina de poliestireno, os cilindros foram removidos e a superfície que continha o bloco de resina composta foi polida com lixas de carbetto de silício # 600 e 1200, utilizadas em ordem crescente de granulação através de uma politriz giratória. Previamente aos procedimentos de união, a superfície exposta dos blocos de resina composta foi jateada com partículas de óxido de alumínio de 50µm por 10s, com uma pressão de 80 psi e com a ponta de aparelho (Micro jato VH – VH Equipamentos Médicos-Odontológicos e Acessórios, Araraquara, SP) distante 1,5 mm do compósito.

Previamente aos procedimentos adesivos, todos os blocos de compósito foram condicionados com ácido fosfórico 35% (Scotchbond etchant, 3M ESPE, St. Paul, MN, EUA) por um minuto. Em seguida o ácido foi removido com jato de água e a superfície do compósito seca com jato de ar. Esse procedimento foi realizado principalmente para a limpeza da superfície do compósito. Os agentes silanos recomendados pelos fabricantes de cada cimento resinoso, assim como os adesivos de cada fabricante, quando recomendado, foram utilizados em seguida – Figura 15.

Para os grupos do RelyX ARC, o agente silano, previamente hidrolisado pelo fabricante, ceramic primer (3M ESPE, St. Paul, MN, EUA) foi aplicado com auxílio de um *microbrush* e seco por 5 segundos com um leve jato de ar. Em seguida, o adesivo do sistema Scotchbond Multi-purpose (3M ESPE, St. Paul, MN, EUA) foi aplicado e fotoativado por 20 segundos. Nos compósitos utilizados para os grupos do Panavia F, apenas o agente silano foi aplicado, uma vez que o fabricante não recomenda nenhum adesivo. Para isso, uma gota do *primer* do sistema de união Clearfil SE Bond (Kuraray Dental Co., Okayama, Japão) foi misturado a uma do Clearfil Porcelain Bond Activator (Kuraray Dental Co.,

Okayama, Japão), sendo a mistura imediatamente aplicada sobre a superfície do compósito.



Figura 15. Materiais utilizados nos procedimentos de união. A (3M ESPE) – Ceramic primer e adesivo do sistema Scotchbond Multi-purpose, B (Dentsply) – Primer e ativador do silano, Prime&Bond 2.1 e Self-cure Activator; e C (Kuraray) – Primer do sistema Clearfil SE Bond e Clearfil Porcelain Bond Activator.

Já para os grupos do Enforce, uma gota do *primer* e outra do ativador do silano (Dentsply Ind. e Comércio Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil) foram misturadas em um casulo plástico. Decorridos cinco minutos da mistura, o silano hidrolisado foi aplicado sobre a superfície do compósito. Aguardou-se 20 segundos para a volatilização dos solventes e uma nova camada foi aplicada. Em seguida, foi feita a aplicação do sistema adesivo Prime&Bond 2.1 (Dentsply Ind. e Comércio Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil) e a fotoativação deste por 10 segundos, após a volatilização do solvente com um leve jato de ar. Nos grupos sem fotoativação e com fotoativação tardia, o Prime&Bond 2.1 foi misturado ao Self-cure activator (Dentsply Ind. e Comércio Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil), na proporção de 1:1 em volume. Isto foi feito para evitar a que os monômeros ácidos do Prime&Bond 2.1 prejudicassem a ativação química da reação de polimerização do cimento resinoso Enforce.

Após os procedimentos adesivos, uma matriz de silicone de adição com 1 mm de altura e 2 mm de diâmetro interno foi posicionado sobre a superfície do compósito. Esta matriz foi obtida através da moldagem de um broca de aço de 2

mm de diâmetro com o material leve do silicone de adição Aquasil (Dentsply DeTrey, Konstanz, Alemanha). Os cimentos manipulados foram inseridos no interior da matriz com auxílio de uma sonda exploradora #5. Em seguida, uma tira de poliéster foi posicionada sobre o cimento e um bloco de compósito Z-250, cor A2, com 2 mm de espessura e 4 de diâmetro, posicionado sobre esta. Para os grupos experimentais em que foi realizada a fotoativação do cimento, esta foi realizada com a ponta do aparelho fotopolimerizador tocando a superfície do compósito pelo tempo recomendados pelos fabricantes de cada material. Após cinco minutos da inserção dos cimentos resinosos, as matrizes foram removidas com auxílio de uma espátula de inserção de resina, permanecendo um cilindro de cimento resinoso aderido ao bloco de resina composta. Os corpos-de-prova foram armazenados em umidade relativa e ao abrigo da luz até o momento do ensaio de cisalhamento. Metade dos corpos-de-prova foi ensaiada após dez minutos da inserção do cimento resinoso na matriz, sendo os demais testados após 24 horas. A confecção dos corpos-de-prova está ilustrada na Figura 16.

Para o ensaio de cisalhamento, o cilindro de resina de poliestireno contendo o corpo-de-prova foi preso à base do dispositivo acoplado à máquina de ensaios Emic DL 2000. O carregamento foi realizado por meio de um fio de aço de 0,3 mm de diâmetro preso à porção superior do dispositivo, ligado à célula de carga (50 N), a velocidade de 0,5 mm por minuto até que ocorresse a soltura do cilindro de cimento resinoso – Figura 17. Os valores da carga máxima fornecidos em N foram convertidos em MPa através da divisão por 3,14, que era a área de união. Os dados foram submetidos a ANOVA três fatores (cimento resinoso, modo de ativação e tempo em que foi realizado o ensaio).

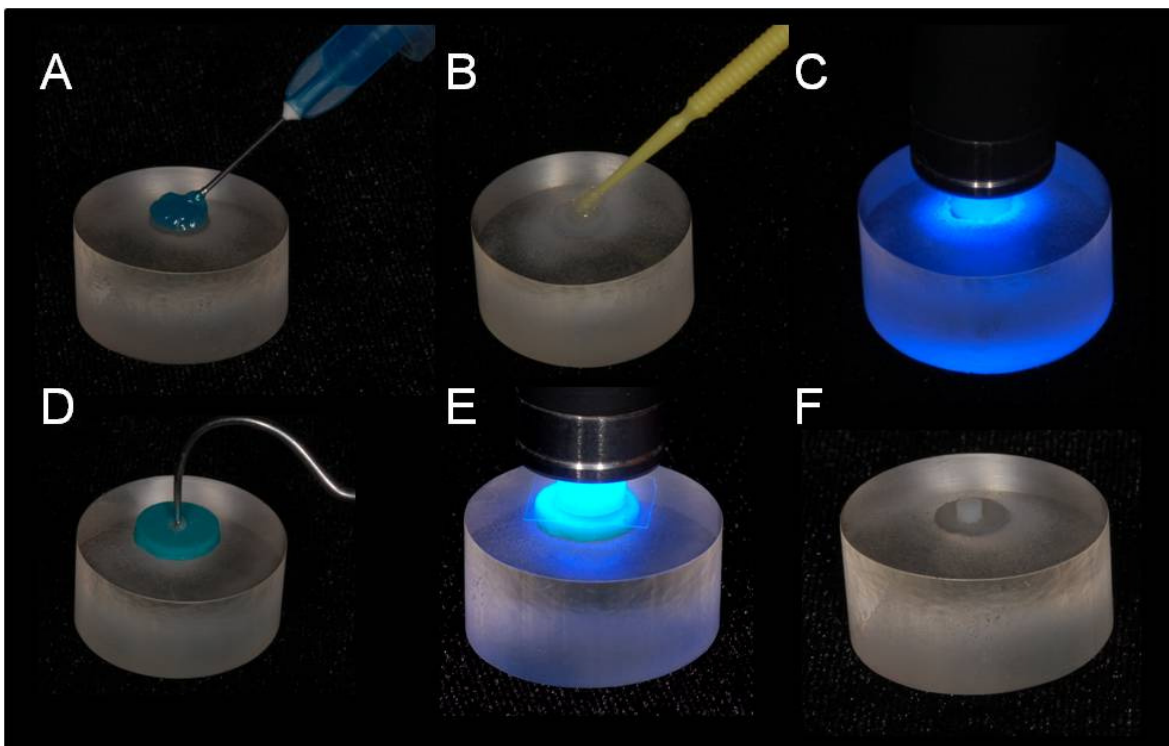


Figura 16. Confeção dos corpos-de-prova para o ensaio de cisalhamento. (A) – aplicação do ácido fosfórico, (B) – aplicação do silano/adesivo, (C) – fotoativação do adesivo, (D) – inserção do cimento resinoso na matriz de silicone de adição, (E) – fotoativação do cimento resinoso e (F) – cilindro de cimento resinoso aderido ao bloco de compósito.

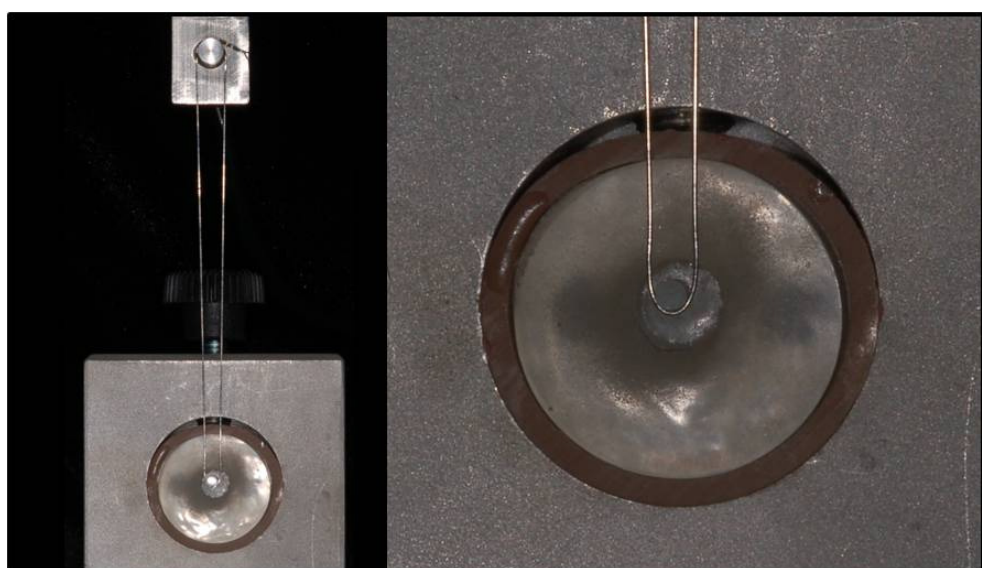


Figura 17. Ensaio de cisalhamento.

Após o ensaio de cisalhamento, os corpos-de-prova fraturados foram observados em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para definição do padrão de fratura. Os corpos-de-prova foram previamente imersos por vinte minutos em ultra-som Ultrasonic cleaner 1440D (Odontobrás Ind. Com. de Equipamentos Odontológicos Ltda, Ribeirão Preto, SP, Brasil) com água destilada. Após este período, estes foram desidratados em estufa a 70° C por uma hora para, em seguida, serem cobertos por ouro-paládio por meio de um metalizador Balzers SCD 050 (Balzers Union Aktiengesellschaft, Fürstentum Liechtenstein, Alemanha), utilizando corrente de 45mA por 120s. Em seguida os corpos-de-prova foram levados ao MEV JEOL (JSM – 5600 LV, Tóquio, Japão) para observação e posterior classificação do padrão de fratura em:

Tipo I - falha coesiva do substrato;

Tipo II - falha coesiva do cimento resinoso;

Tipo III - falha na interface de união entre cimento e compósito (adesiva);

Tipo IV - falha mista.

5. RESULTADOS

5.1 Cinética de conversão

Na Figura 18A observa-se um rápido aumento do grau de conversão para o Enforce fotoativado imediatamente. Neste modo de ativação, o Enforce apresentou aproximadamente 45% de grau de conversão nos primeiros 30 segundos e atingiu 74% após cinco minutos. Neste tempo, os dois modos de ativação que não receberam fotoativação, no modo químico ou dual com fotoativação tardia, apresentaram um gradual aumento do grau de conversão, atingindo aproximadamente 50% ao fim deste período.

Após decorridos dez minutos da manipulação do cimento resinoso (Figura 18B), observa-se uma estabilização da curva do grau de conversão para todos os modos de ativação. O modo dual com fotoativação imediata apresenta, ao fim deste período, um grau de conversão semelhante ao apresentado após cinco minutos (76%). Para a fotoativação tardia do cimento, ocorre um acentuado aumento do grau de conversão após o quinto minuto, momento em que ocorre a exposição à luz do fotopolimerizador, seguido por uma redução no acréscimo de conversão nos minutos seguintes. Também há uma desaceleração no aumento do grau de conversão no modo de ativação químico após os cinco minutos iniciais. Após dez minutos, os modos de ativação sem e com fotoativação tardia apresentam 54 e 80% de grau de conversão, respectivamente.

Na Figura 19A, observa-se pouco aumento do grau de conversão para o cimento fotoativado de forma imediata (77%) e tardia (81%) em relação ao alcançado após dez minutos. Apenas o cimento não fotoativado apresentou um aumento considerável do grau de conversão, alcançando 64% neste período. Ao final de uma hora de avaliação (Figura 19B), o cimento fotoativado após cinco minutos apresentou maior grau de conversão (82%) em relação à sua fotoativação imediata (77%). Já o Enforce utilizado no modo de ativação química (sem fotoativação) apresentou os menores valores de grau de conversão (65%).

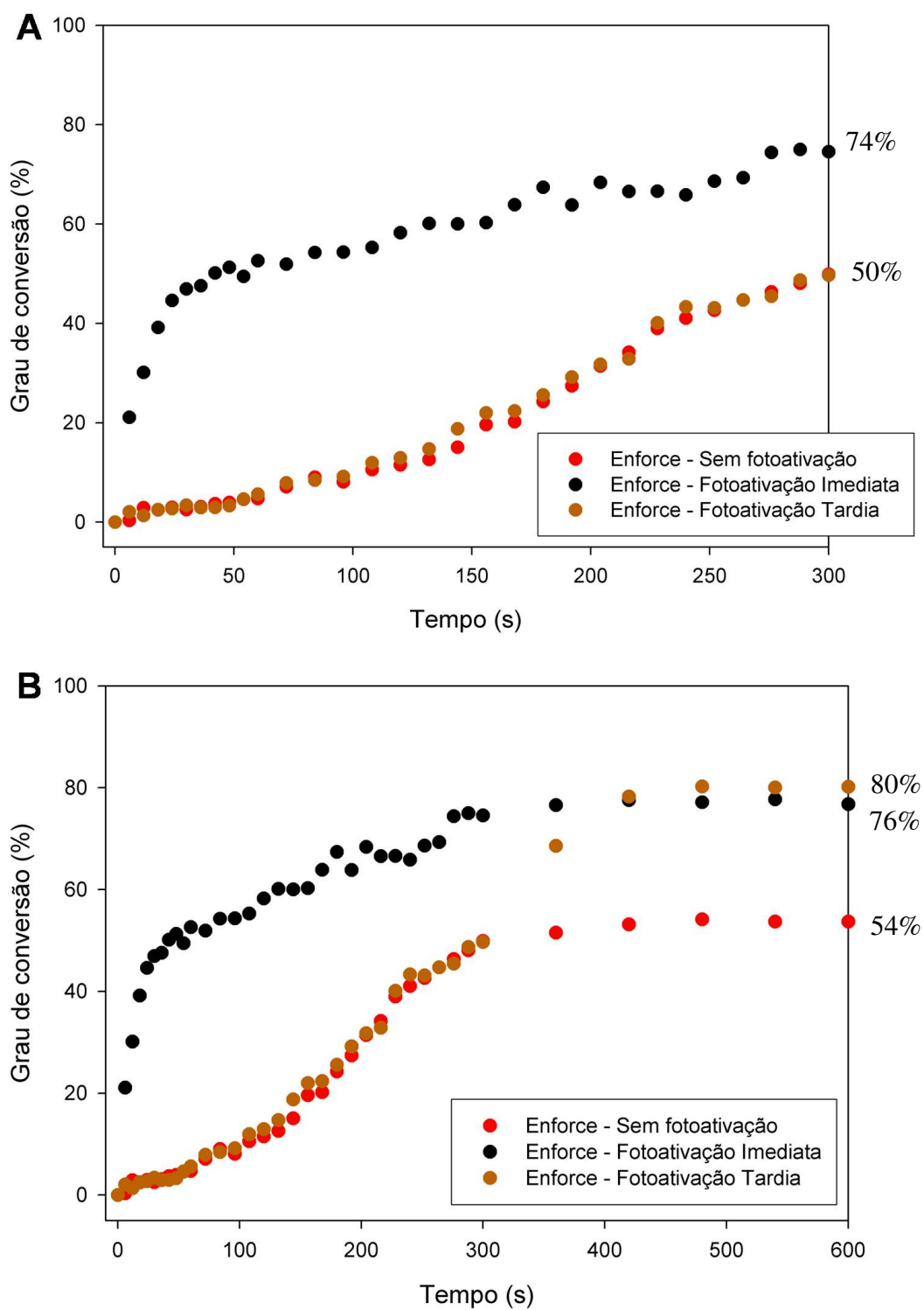


Figura 18. Cinética de conversão do cimento resinoso Enforce durante 5 minutos (A) e 10 minutos (B) após a sua manipulação.

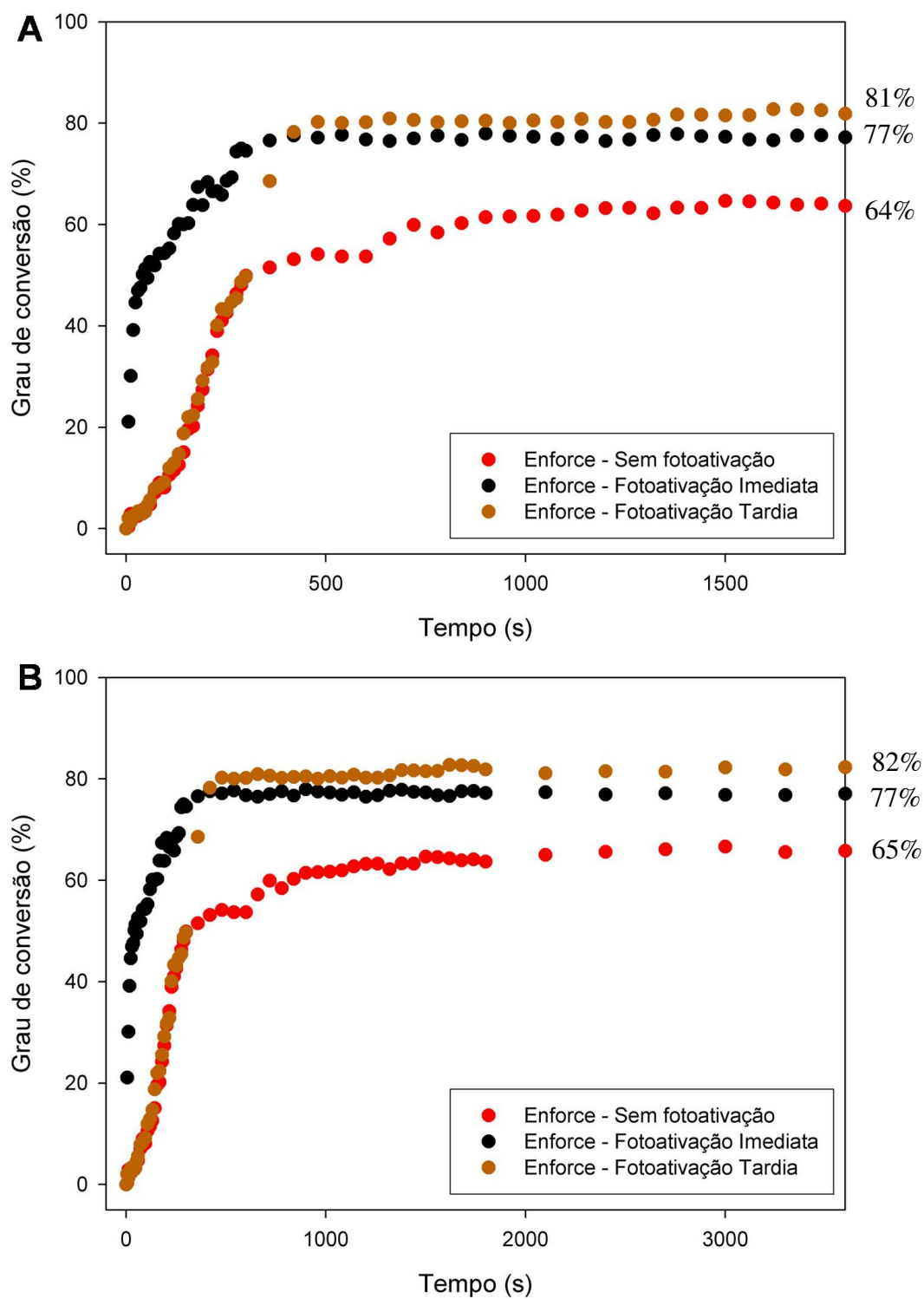


Figura 19. Cinética de conversão do Enforce aos 30 minutos (A) e 1 hora (B).

A Figura 20 mostra a taxa de polimerização do cimento resinoso Enforce. Para a fotoativação imediata há um pico de acréscimo de grau de conversão nos primeiros segundos, atingindo uma taxa máxima de 2,34. A postergação da fototivação levou a uma redução importante na taxa máxima (0,36), sendo que esta ocorreu após 320 segundos da manipulação do cimento resinoso. Já para a ausência de fotoativação, a taxa máxima foi ainda menor (0,23) e ocorreu após aproximadamente 150 segundos da manipulação do cimento.

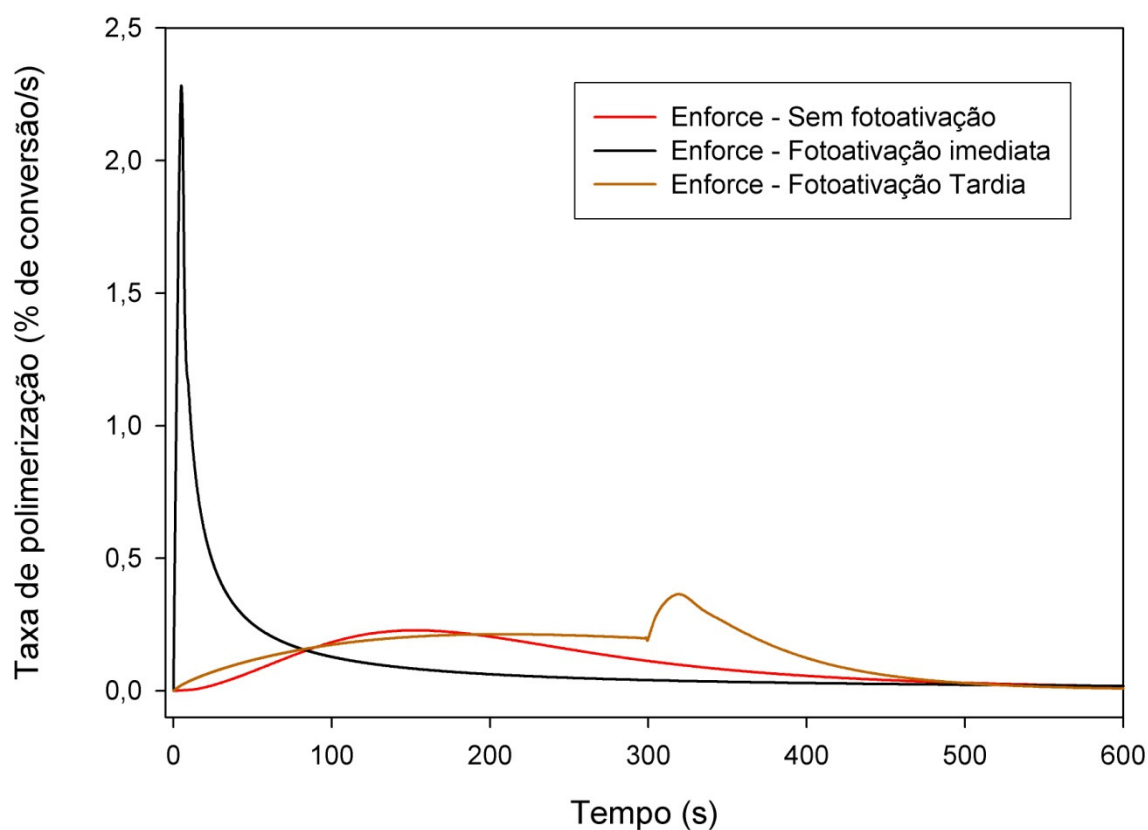


Figura 20. Taxa de polimerização do cimento resinoso Enforce.

Da mesma forma que para o Enforce, a fotoativação imediata do RelyX ARC levou a um rápido aumento do grau de conversão nos primeiros 30 segundos, atingindo aproximadamente 53% neste período – Figura 21A. Após cinco minutos, o RelyX ARC fotoativado imediatamente alcançou 76% de grau de conversão. Já nos modos de ativação tardia e sem fotoativação, o cimento RelyX ARC apresentou um lento aumento no grau de conversão. Nestes dois últimos modos de ativação, o cimento apresentou 46% ao fim do período de cinco minutos.

A Figura 21B mostra a cinética de conversão do RelyX ARC nos primeiros dez minutos após a sua manipulação. Para a fotoativação imediata, observa-se uma acentuada redução no aumento do grau de conversão antes do cem segundos com uma posterior estabilização dos valores de grau de conversão. Quando o RelyX ARC é fotoativado aos cinco minutos, nota-se um salto no grau de conversão neste tempo seguido também por uma estabilização dos valores. Já quando o cimento não é fotoativado a estabilização dos valores de grau de conversão ainda não ocorre ao fim dos primeiros dez minutos, período em que o cimento atinge apenas 65% dos monômeros convertidos em polímeros. O RelyX ARC fotoativado, tanto de forma tardia ou imediata, apresenta aproximadamente 76% ao fim de dez minutos.

Após 30 minutos (Figura 22) há pequeno aumento do grau de conversão para todos os modos de ativação do RelyX ARC. Neste período, o cimento com fotoativação imediata, tardia, e sem fotoativação alcança 81, 82 e 72% de grau de conversão, respectivamente. Esse lento aumento permaneceu nos trinta minutos seguintes e, ao final de uma hora, o cimento RelyX ARC apresentou maior grau de conversão quando fotoativado. A fotoativação imediata levou a um valor superior (87%) do que quando esta foi feita de forma tardia (84%). Já o cimento utilizado no modo químico, sem fotoativação, alcançou 75% de grau de conversão ao fim deste período de avaliação.

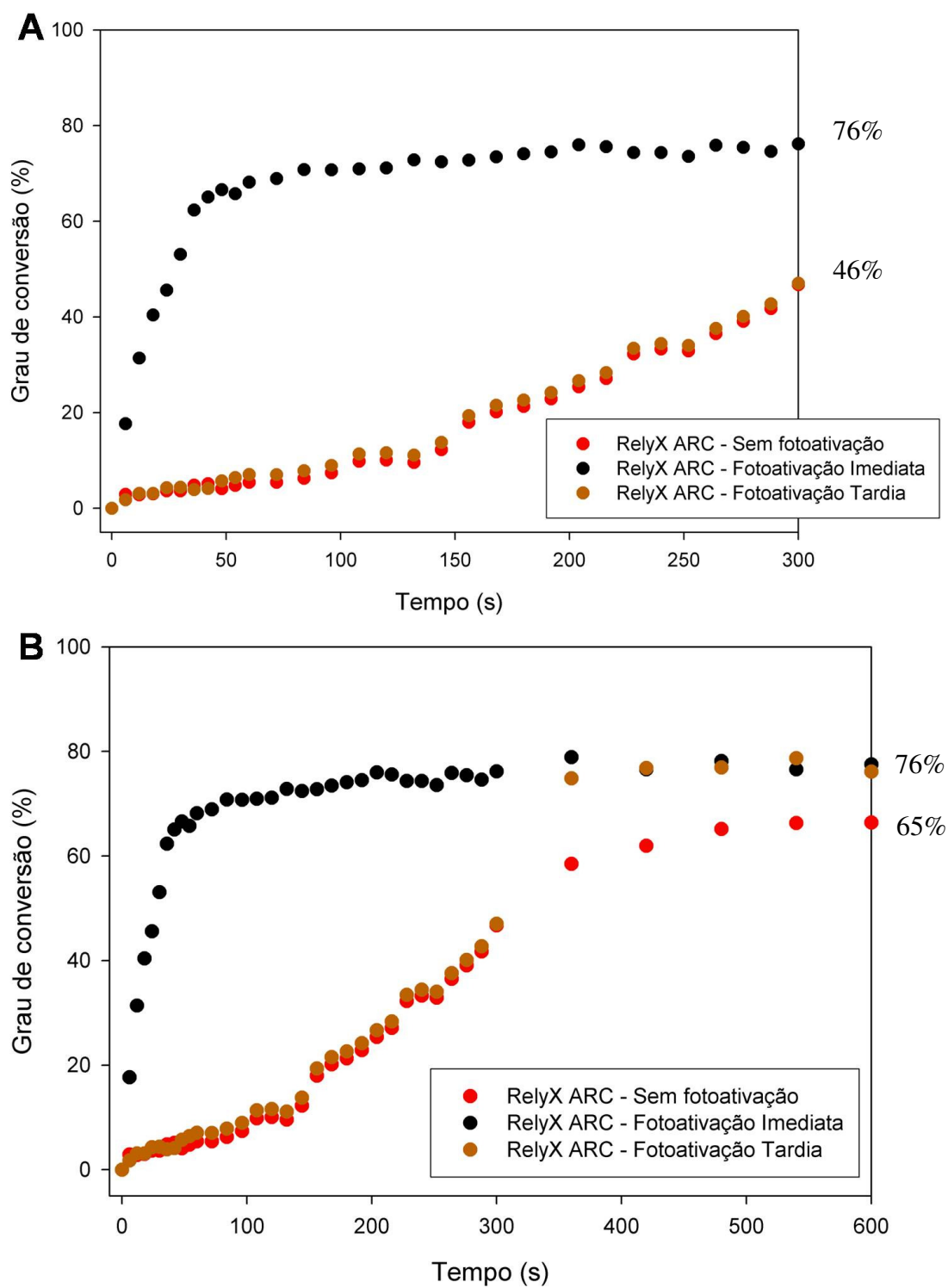


Figura 21. Cinética de conversão do cimento resinoso RelyX ARC durante 5 (A) e 10 minutos (B) após a sua manipulação.

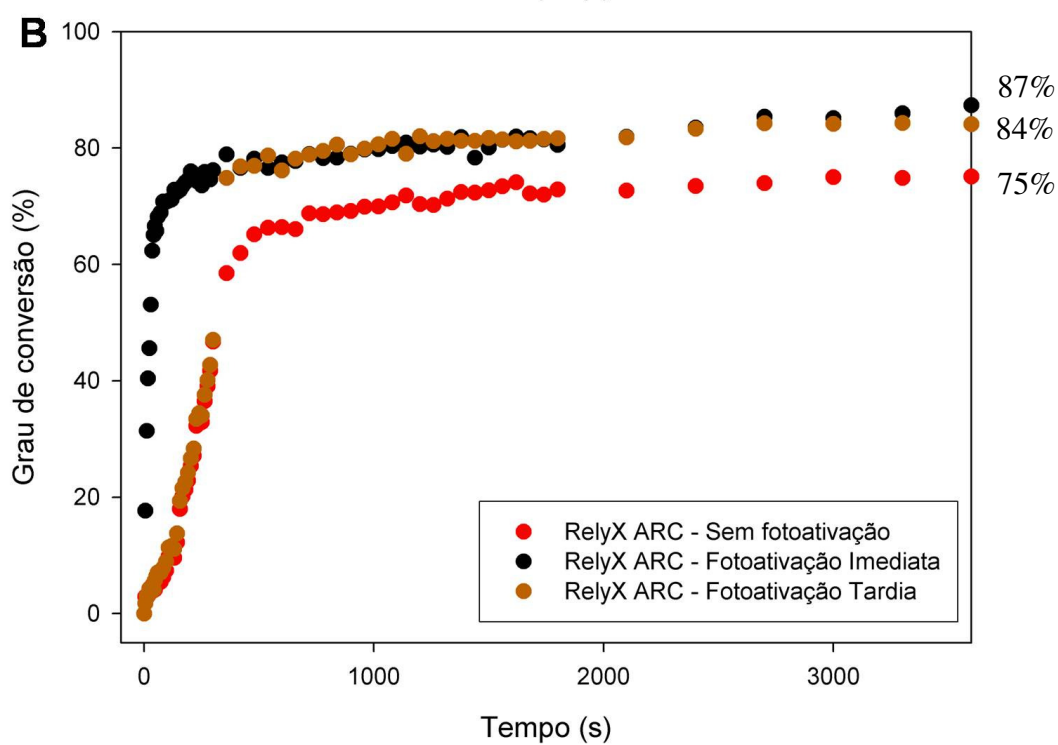
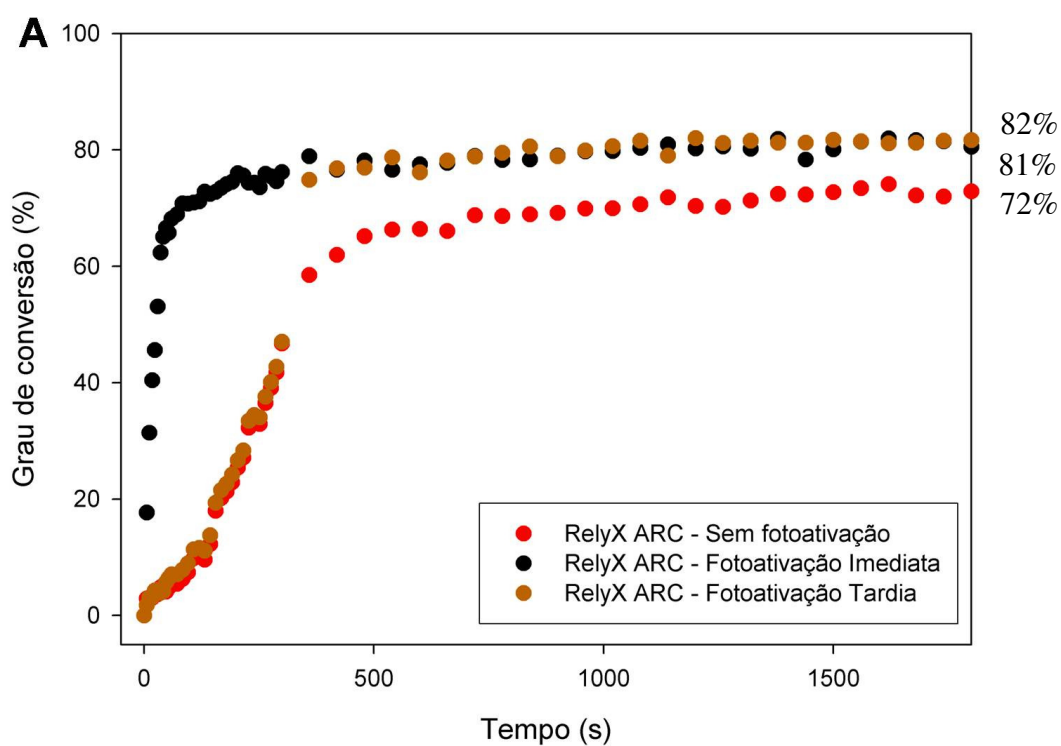


Figura 22. Cinética de conversão do Enforce aos 30 minutos (A) e 1 hora (B).

A taxa de polimerização do RelyX ARC é mostrada na Figura 23. A fotoativação imediata leva a um pico de acréscimo nos primeiros segundos, em que atinge taxa máxima de 2,95. Quando o cimento é fotoativado após cinco minutos, observa-se pico de acréscimo de grau de conversão nos segundos seguintes à fotoativação e a taxa máxima é inferior (0,73) àquela atingida com a fotoativação imediata. O RelyX ARC utilizado no modo químico de ativação, sem fotoativação, apresentou a sua taxa máxima de polimerização (0,22) por volta do 200 segundos. Neste modo não há a formação de um pico, mas aumento gradual seguido por redução, também lenta, da taxa de polimerização.

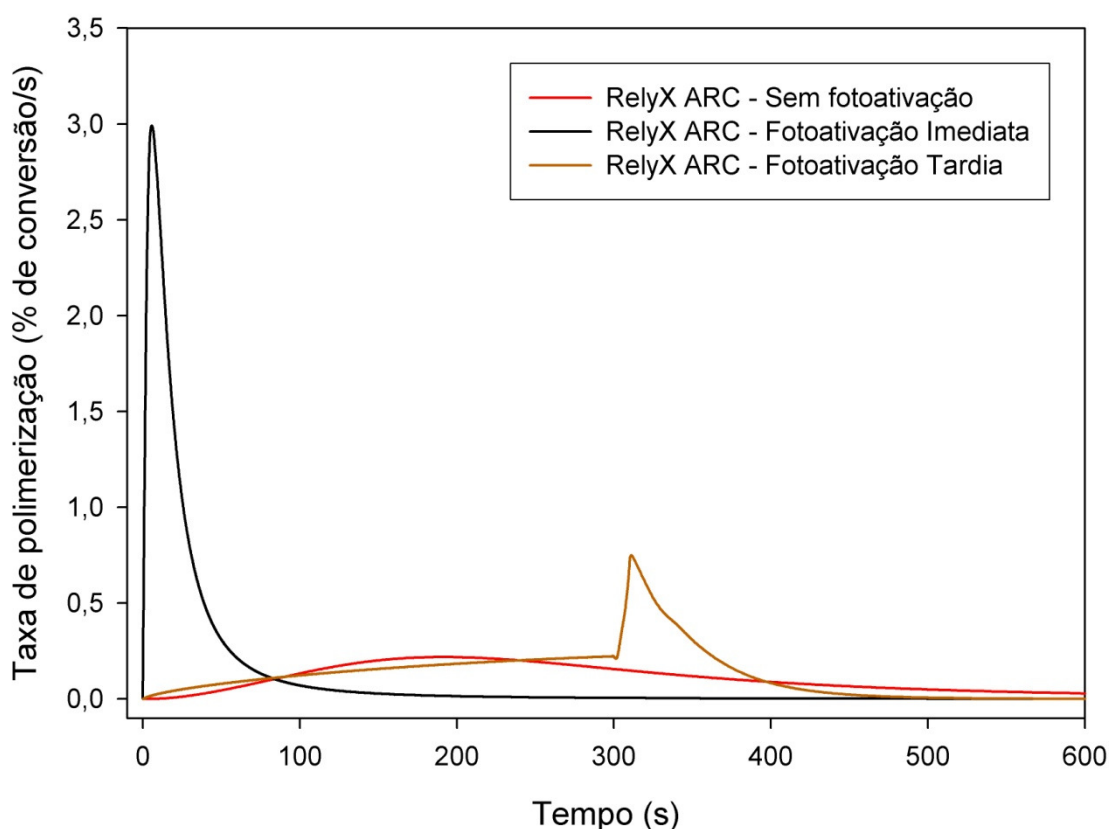


Figura 23. Taxa de polimerização do cimento resinoso RelyX ARC.

Apenas o Panavia F com fotoativação imediata apresentou alguma reação de polimerização significativa nos primeiros cinco minutos após a manipulação do cimento, apresentando 60% de grau de conversão ao final deste período - Figura 24A. Ao final de dez minutos (Figura 24B), o Panavia F utilizado no modo químico de ativação continuou sem apresentar nenhuma reação de polimerização significativa. Já o cimento fotoativado de forma tardia só começou a apresentar algum grau de conversão após cinco minutos, no momento em que foi realizada a fotoativação, alcançando 58% de grau de conversão no décimo minuto. Neste mesmo tempo, o cimento fotoativado imediatamente após a sua manipulação apresentou 62% de grau de conversão.

Aos trinta minutos (Figura 25), observa-se pequeno aumento do grau de conversão, em relação ao observado ao final de dez minutos, para o Panavia F fotoativado de forma imediata (66%) e tardia (64%). Já o modo de ativação química do Panavia F só começou a apresentar reação de polimerização significativa após quinze minutos de sua manipulação e, ao fim de trinta minutos, alcançou 46% de grau de conversão. Após uma hora, o Panavia F fotoativado imediatamente apresentou o maior de grau de conversão (67%), sendo este valor levemente superior ao apresentado quando a fotoativação foi realizada de forma tardia (64%). Já a utilização do Panavia F sem fotoativação apresentou grau de conversão próximo a 50%.

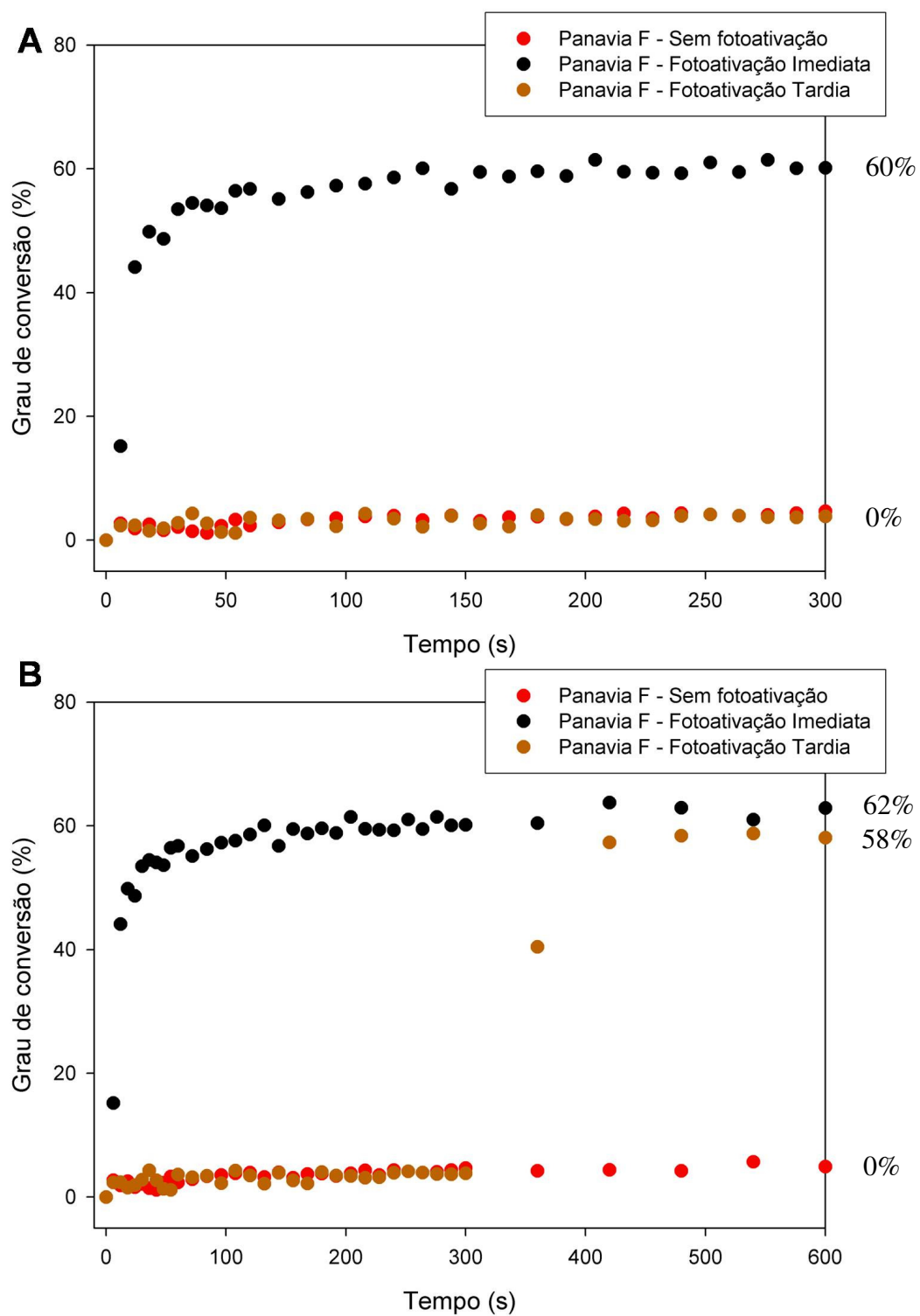


Figura 24. Cinética de conversão do cimento resinoso Panavia F durante 5 minutos (A) e 10 minutos (B) após a sua manipulação.

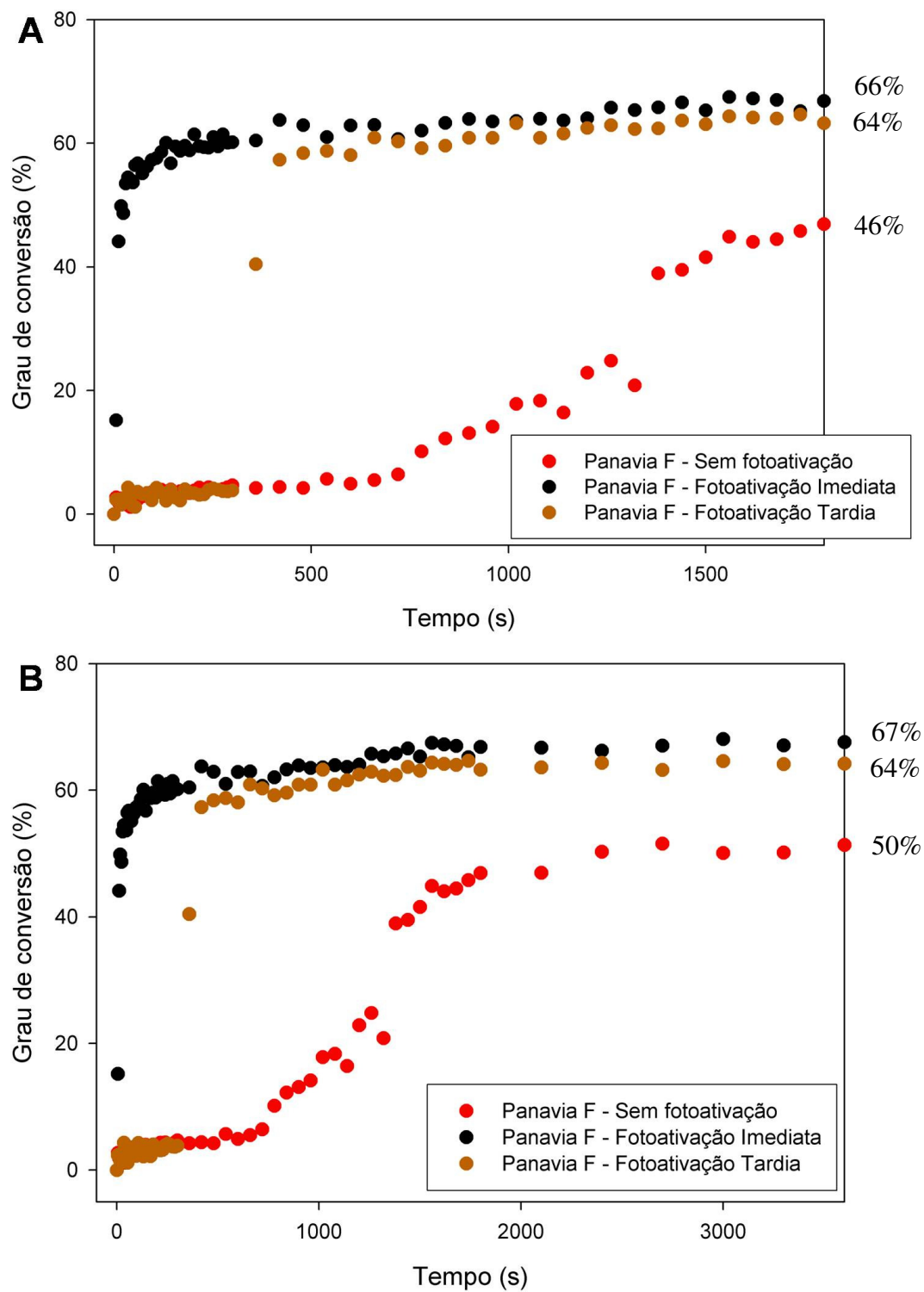


Figura 25. Cinética de conversão do Panavia F aos 30 minutos (A) e 1 hora (B).

A Figura 26 mostra a taxa de polimerização do Panavia F. A fotoativação imediata do cimento apresentou a maior taxa máxima (4,08), atingindo este pico nos primeiros segundos. Com a fotoativação tardia, a taxa máxima foi 0,96 e ocorreu poucos minutos após a fotoativação. Já o cimento utilizado sem fotoativação apresentou baixos valores de acréscimo de grau de conversão, sendo a taxa máxima (0,05) atingida 1100 segundos após a manipulação do cimento.

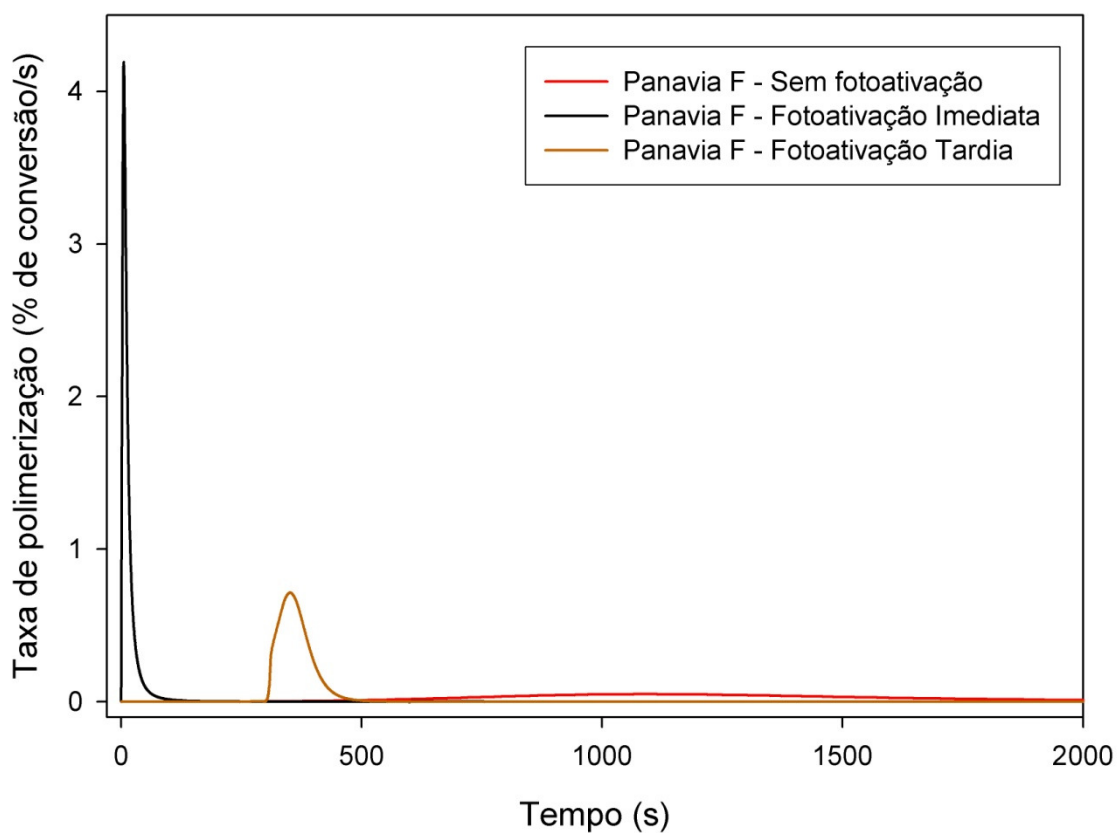


Figura 26. Taxa de polimerização do cimento resinoso Panavia F.

As Figuras 27 e 28 mostram o efeito da adição do ED Primer sobre a cinética de conversão do Panavia F. Apesar de retardar um pouco o aumento do grau de conversão, a adição do ED Primer aumentou o grau de conversão de 67% para aproximadamente 75%, quando o cimento foi fotoativado imediatamente após a sua manipulação - Figura 27. Já para os modos de ativação sem fotoativação e com fotoativação tardia, além do aumento do grau de conversão, a reação de polimerização começou a se processar mais precocemente – Figura 28. Para o primeiro modo, o grau de conversão aumentou de 51 para 76%, enquanto que o aumento foi de 64 para 75% para o segundo.

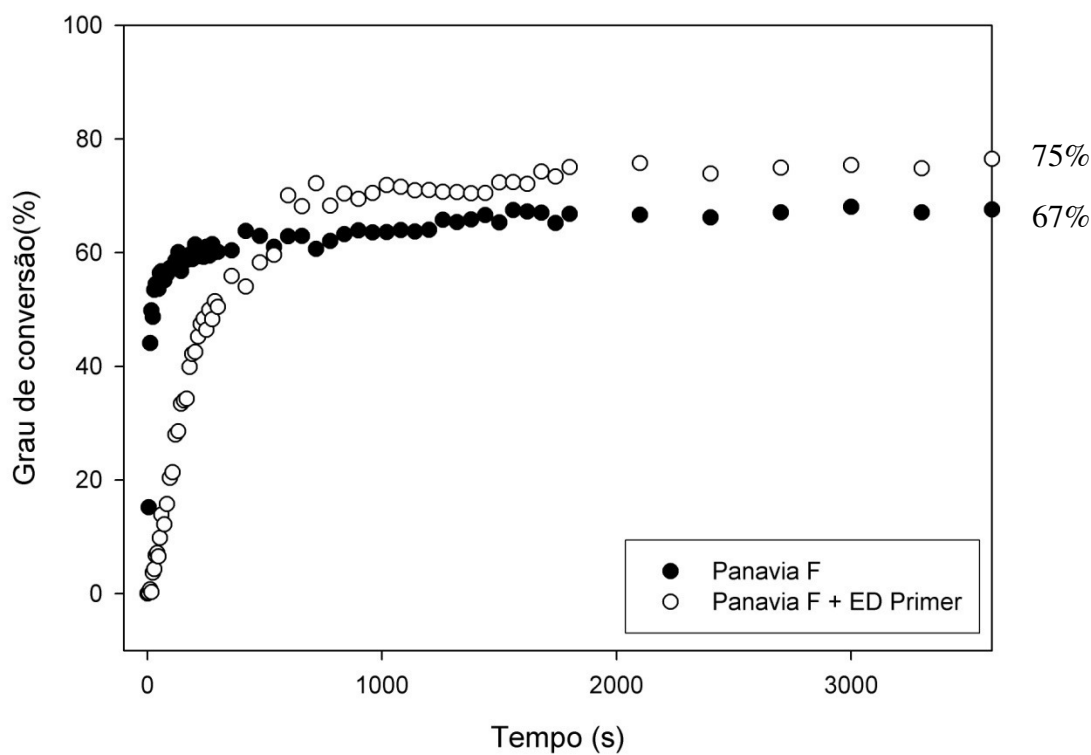


Figura 27. Comparação da cinética de conversão do Panavia F com e sem adição do ED Primer para fotoativação imediata do cimento.

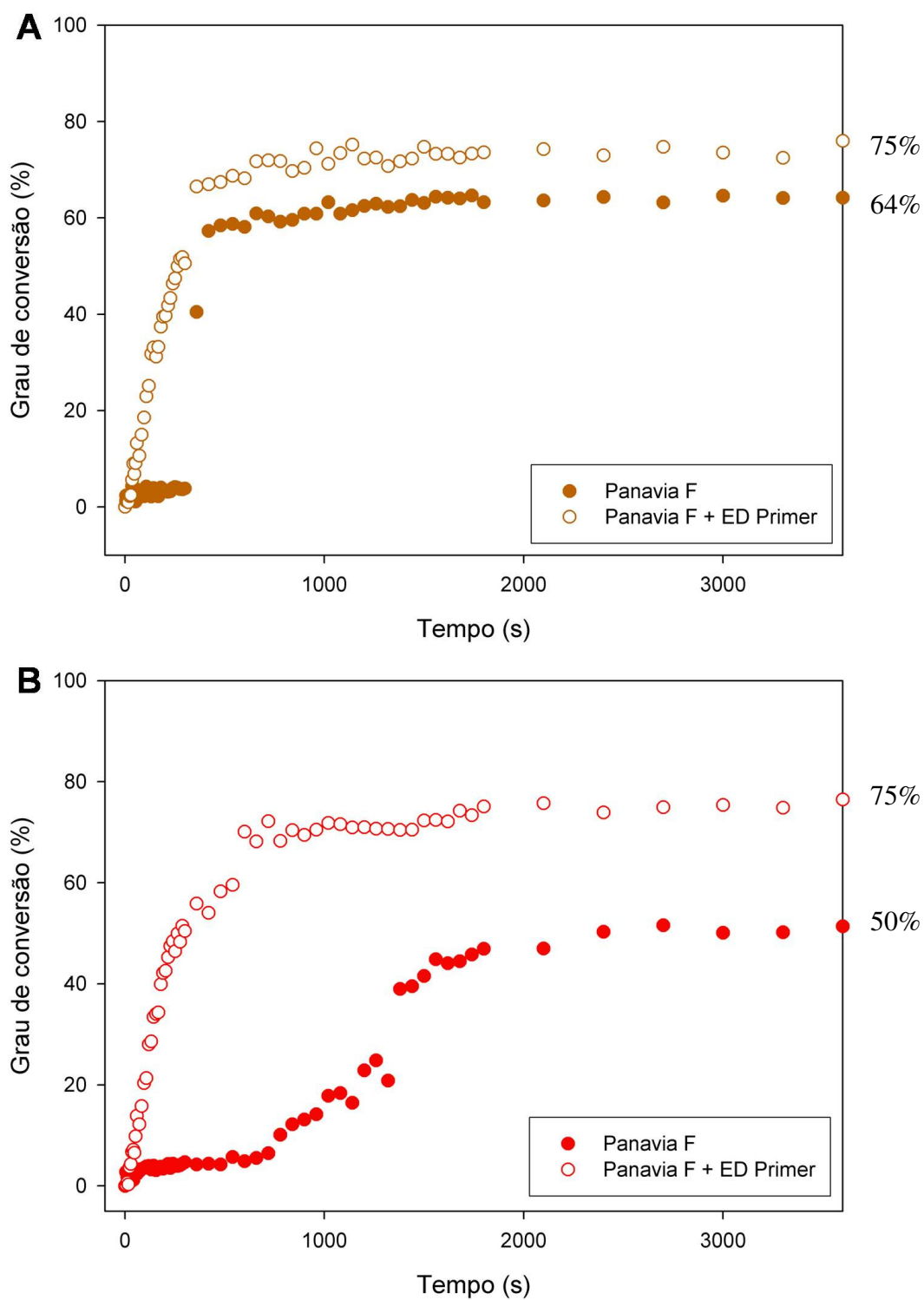


Figura 28. Comparação da cinética de conversão do Panavia F com e sem adição do ED Primer. (A) – fotoativação tardia e (B) – sem fotoativação.

As Figuras 29 e 30 mostram a cinética de conversão do Panavia F quando usado com o ED Primer. Quando fotoativado imediatamente, o Panavia F apresenta um rápido aumento no grau de conversão, alcançando 57% no primeiro minuto – Figure 29A. Ao final de cinco minutos o grau de conversão é de 63%. Neste mesmo período, o Panavia F não fotoativado, incluindo o modo de ativação tardia, apresenta um mais gradual e constante aumento do grau de conversão, chegando a 50% no quinto minuto.

A Figura 29B mostra a cinética de conversão nos dez primeiros minutos após a manipulação do cimento. A fotoativação do cimento no quinto minuto leva a um aumento importante do grau de conversão, atingindo 67% no minuto seis, a partir do qual se mantêm até décimo minuto. Para a fotoativação imediata, o aumento neste período, entre o minuto cinco e dez, é menos pronunciado, atingindo 69% de grau de conversão ao final. Já para o modo de ativação químico, ocorre também uma redução no aumento do grau de conversão após o quinto minuto, mas o acréscimo neste período é maior que para os outros modos de ativação e o cimento apresenta 70% ao final deste período.

A partir do décimo minuto até o minuto trinta (Figura 30A), o comportamento de todos os modos de ativação Panavia F misturado ao ED Primer é bastante semelhante. Há uma redução na velocidade de aumento de grau de conversão, mas esse aumento permanece. Ao final deste período, a fotoativação imediata, tardia e sem fotoativação apresentam aproximadamente 75% de grau de conversão, sendo que valores são os mesmos observados após uma hora (Figura 30B).

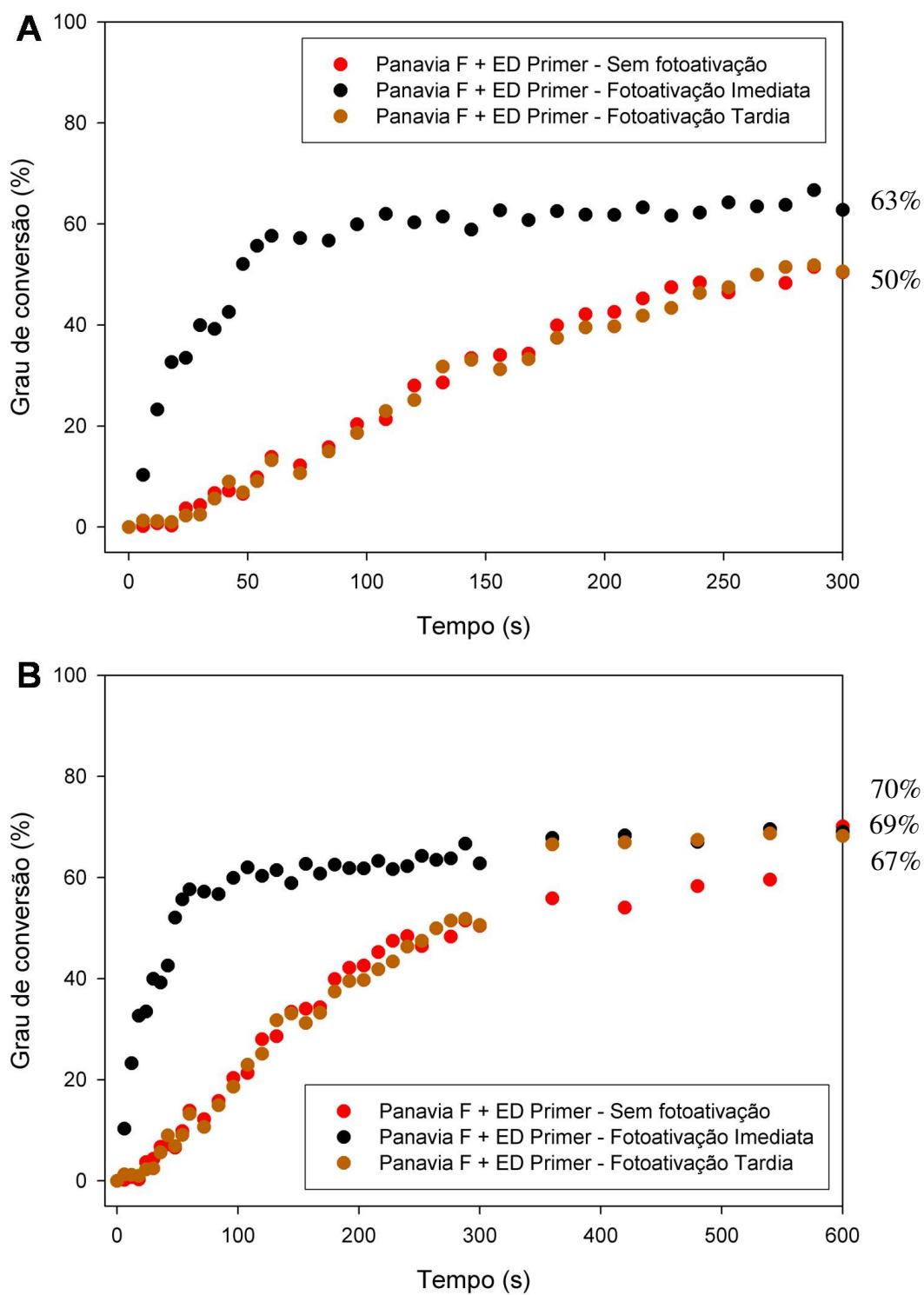


Figura 29. Cinética de conversão do cimento resinoso Panavia F + ED Primer durante 5 (A) e 10 minutos (B) após a sua manipulação.

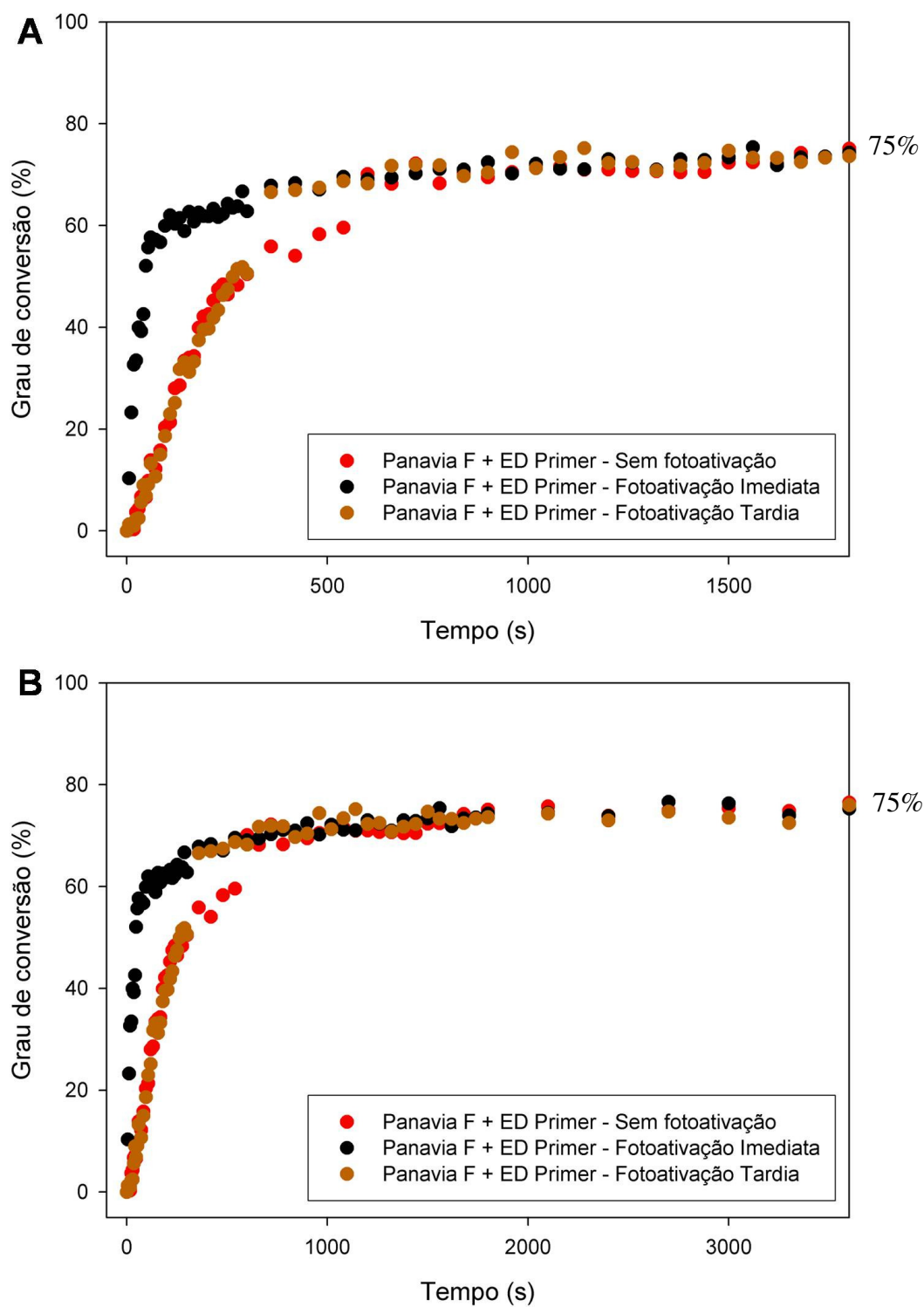


Figura 30. Cinética de conversão do Panavia F + ED Primer aos 30 minutos (A) e 1 hora (B).

A Figura 31 mostra a taxa de polimerização do Panavia F quando utilizado misturado ao ED Primer. Como para todos os outros cimentos, ocorre um pico de acréscimo de conversão nos primeiros segundos quando o cimento é fotoativado imediatamente, sendo este o modo de ativação que alcança também a maior taxa de polimerização. Entretanto, a taxa máxima alcançada neste modo foi 1,98, inferior àquela obtida sem a adição do ED Primer (4,08). A adição do ED Primer também reduziu a taxa máxima para o cimento fotoativado tardiamente. Com o ED Primer, a taxa máxima foi a mesma (0,26), sendo alcançada no mesmo tempo (aproximadamente aos 70 segundos), que a obtida pelo Panavia F misturado ao *primer* e não fotoativado. Com a fotoativação do cimento após cinco minutos, houve também um novo aumento na taxa de polimerização neste momento, mas o valor foi muito próximo (0,25) àquele alcançado aos 70 segundos.

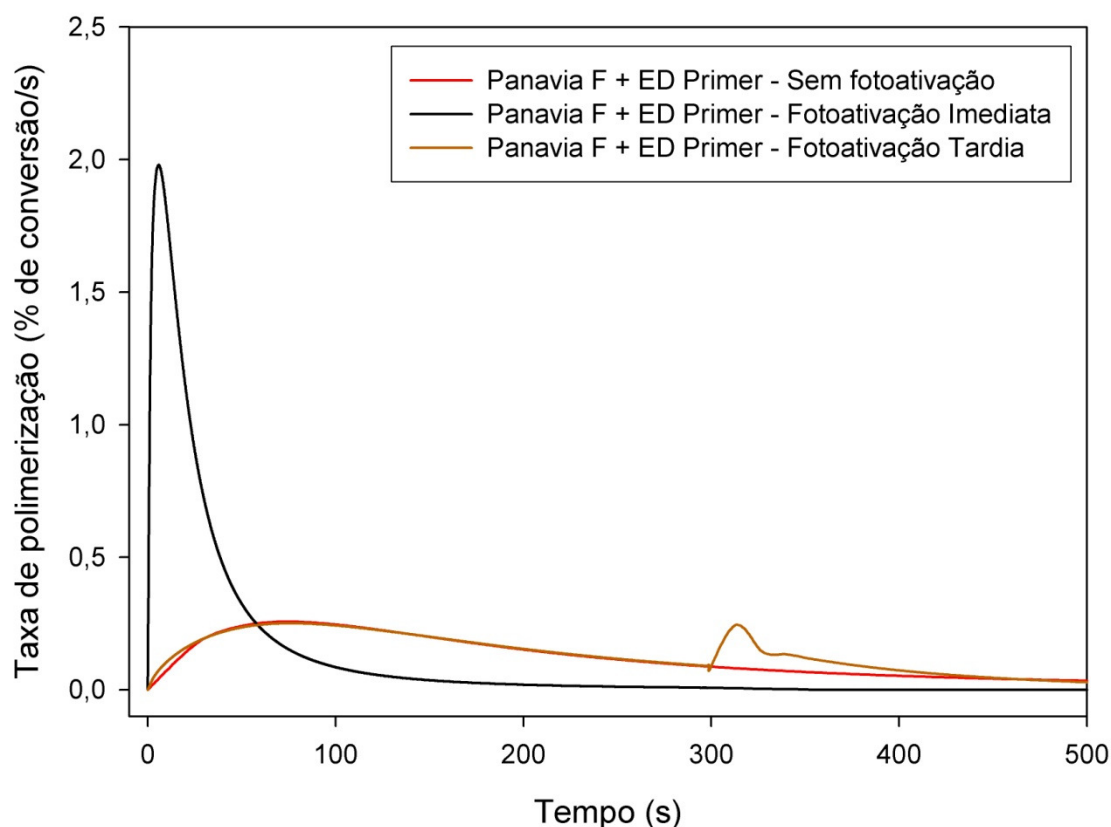


Figura 31. Taxa de polimerização do cimento resinoso Panavia F + ED Primer.

O grau de conversão, ao final do tempo de 1 hora, de todos os cimentos resinosos avaliados para cada modo de ativação está descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Grau de conversão dos cimentos resinosos avaliados com os diferentes modos de ativação após 1 hora.

Cimento resinoso	Modos de ativação		
	Fotoativação Imediata	Fototoativação Tardia	Sem fotoativação
Enforce	77	82	65
RelyX ARC	87	84	75
Panavia F	67	64	50
Panavia F + ED Primer	75	75	75

5.2 Tração diametral e rigidez relativa

A análise de variância dos dados de tração diametral demonstrou efeito significativo de tratamento para os fatores cimento resinoso ($p < 0,0001$) e o modo de ativação ($p = 0,0006$). Também foi verificado efeito significativo para a interação entre cimento resinoso e modo de ativação ($p = 0,0087$). Assim, o teste de Tukey foi aplicado para a interação. Os resultados estão descritos na Tabela 3.

A não fotoativação do cimento resinoso levou a um menor valor, em relação a fototivação imediata e tardia, de resistência à tração diametral apenas para o Panavia F. Para os outros cimentos resinosos avaliados não houve diferença significativa entre os modos de ativação. Com a fotoativação imediata dos cimentos, todos os cimentos resinosos avaliados apresentaram valores semelhantes de resistência à tração diametral. Para a fotoativação tardia dos cimentos, o RelyX ARC apresentou os maiores valores, sendo que os outros dois não diferiram entre si. O Panavia F apresentou os menores valores de resistência

à tração diametral quando os cimentos não foram fotoativados. Não houve diferença entre o Enforce e o RelyX ARC para este último modo de ativação.

Tabela 3. Médias (desvio-padrão) em MPa de resistência à tração diametral dos cimentos resinosos avaliados com os diferentes modos de ativação.

Cimento resinoso	Modos de ativação		
	Fotoativação Imediata	Fototoativação Tardia	Sem fotoativação
Enforce	33,7 (5,7) Aa	38,0 (6,5) Ba	30,8 (5,8) Aa
RelyX ARC	40,9 (6,4) Aa	52,2 (7,3) Aa	40,3 (9,3) Aa
Panavia F	35,3 (3,9) Aa	26,7 (4,6) Ba	17,0 (6,9) Bb

Letras distintas (maiúscula na vertical e minúscula na horizontal) indicam diferença estatística ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A análise de variância dos dados de rigidez relativa mostrou efeito significativo de tratamento para o fator cimento resinoso ($p=0,0002$) para a interação entre cimento e modo de ativação ($p=0,0031$). Desta forma, foi aplicado o teste de comparações múltiplas de Tukey para a interação. Os resultados estão descritos na Tabela 4. O modo de ativação da reação de polimerização dos cimentos resinosos não alterou a rigidez relativa de nenhum dos materiais avaliados. Apenas para a fotoativação imediata dos cimentos houve diferença entre os cimentos resinosos. Neste modo de ativação, o RelyX ARC apresentou maior rigidez relativa que o Panavia F. O Enforce apresentou valores intermediários, mas sem diferença estatística para os outros dois cimentos.

Tabela 4. Médias (desvio-padrão) em MPa da rigidez relativa dos cimentos resinosos avaliados com os diferentes modos de ativação.

Cimento resinoso	Rigidez relativa		
	Fotoativação Imediata	Fototoativação Tardia	Sem fotoativação
Enforce	288,8 (49,6) ABa	327,6 (27,7) Aa	252,8 (28,1) Aa
RelyX ARC	335,4 (18,3) Aa	337,7 (43,2) Aa	324,5 (28,9) Aa
Panavia F	225,5 (46,4) Ba	259,7 (47,1) Aa	296,9 (68,8) Aa

Letras distintas (maiúscula na vertical e minúscula na horizontal) indicam diferença estatística ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

5.3 Resistência máxima à tração

A análise de variância mostrou efeito significativo de tratamento apenas para o fator cimento resinoso ($p < 0,0001$), não havendo efeito significativo para o fator modo de ativação e para a interação entre os fatores. Os resultados estão descritos na Tabela 5. O cimento resinoso Panavia F apresentou os menores valores de resistência máxima à tração, com diferença estatística para os outros dois, que não diferiram entre si.

Tabela 5. Médias (desvio-padrão) em MPa da resistência máxima à tração dos diferentes cimentos resinosos.

Cimento resinoso	Médias (desvio-padrão)
Enforce	65,8 (11,7) A
RelyX ARC	65,5 (12,4) A
Panavia F	46,9 (12,3) B

Letras distintas indicam diferença estatística ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

5.4 Tensão de contração de polimerização

A análise exploratória dos dados demonstrou normalidade dos mesmos. A análise de variância demonstrou diferença estatística significativa entre os cimentos resinosos ($p= 0,0024$) e os modos de ativação ($p<0,0001$). Entretanto, não houve efeito significativo de tratamento para a interação entre os fatores. Assim, foi feito o desdobramento e aplicação do teste de Tukey para a os fatores. Os resultados estão descritos nas Tabelas 6 e 7. O cimento Enforce apresentou os menores valores de máxima tensão de contração de polimerização, com diferença estatística significativa para o RelyX ARC, que apresentou os maiores valores. O Panavia F apresentou valores intermediários sem diferença estatística para os outros dois cimentos resinosos avaliados.

Quanto ao modo de ativação dos cimentos resinosos, a utilização deste no modo químico (sem fotoativação) levou aos menores valores de máxima tensão de contração de polimerização. A fotoativação tardia do cimento gerou valores intermediários de tensão, superiores aos do cimento não fotoativado e inferiores aos alcançados pelos cimentos fotoativados imediatamente. Estes apresentaram os maiores valores de máxima tensão de contração de polimerização.

Tabela 6. Médias (desvio-padrão) em MPa da máxima tensão de contração polimerização para os diferentes cimentos resinosos.

Cimento resinoso	Médias (desvio-padrão)
Enforce	3,1 (1,7) A
Panavia F	3,3 (1,6) AB
RelyX ARC	3,5 (1,6) B

Letras distintas indicam diferença estatística ao teste de Tukey ($p\leq 0,05$).

Tabela 7. Médias (desvio-padrão) em MPa da máxima tensão de contração de polimerização para os diferentes modos de ativação.

Modo de ativação	Médias (desvio-padrão)
Fotoativação imediata	4,8 (0,2) A
Fotoativação tardia	3,9 (0,5) B
Sem fotoativação	1,2 (0,4) C

Letras distintas indicam diferença estatística ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

As Figuras 32, 33 e 34 mostram o desenvolvimento das tensões de contração de polimerização para os cimentos resinosos Enforce, RelyX ARC e Panavia F, respectivamente, quando utilizados nos diferentes modos de ativação da reação de polimerização.

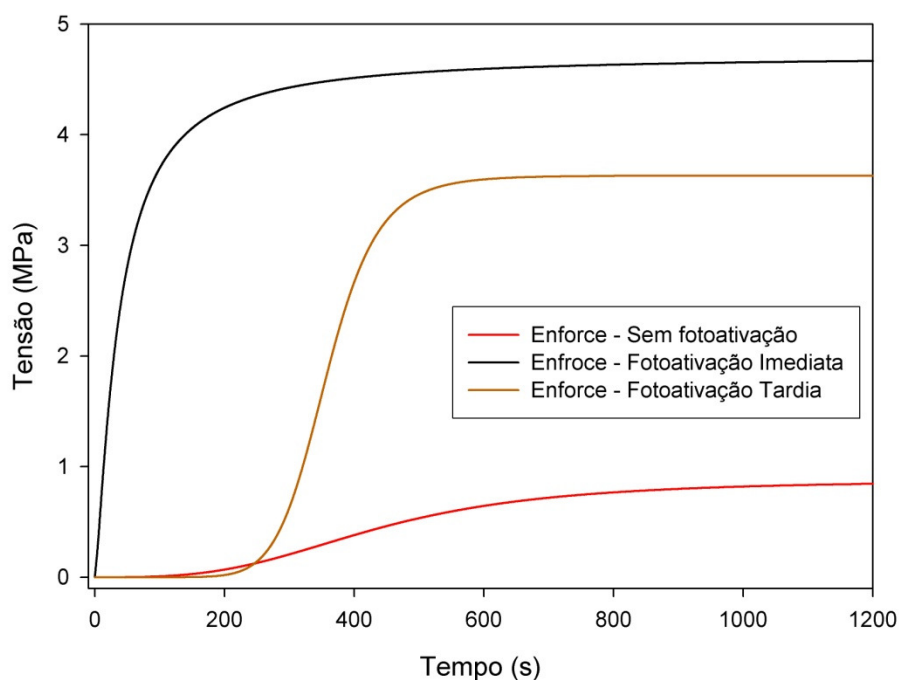


Figura 32. Desenvolvimento das tensões de contração para o Enforce.

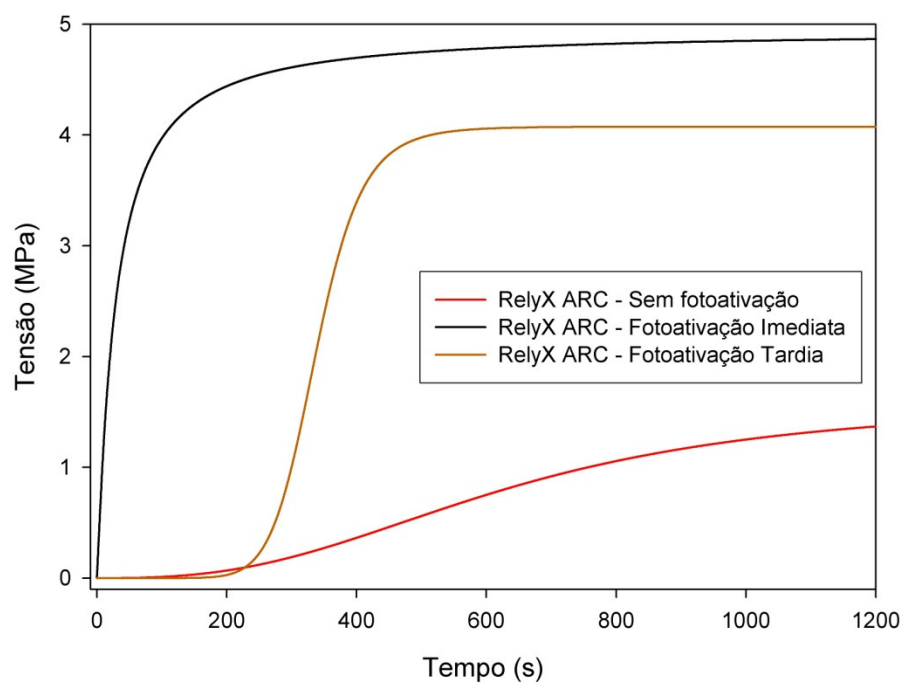


Figura 33. Desenvolvimento das tensões de contração para o RelyX ARC.

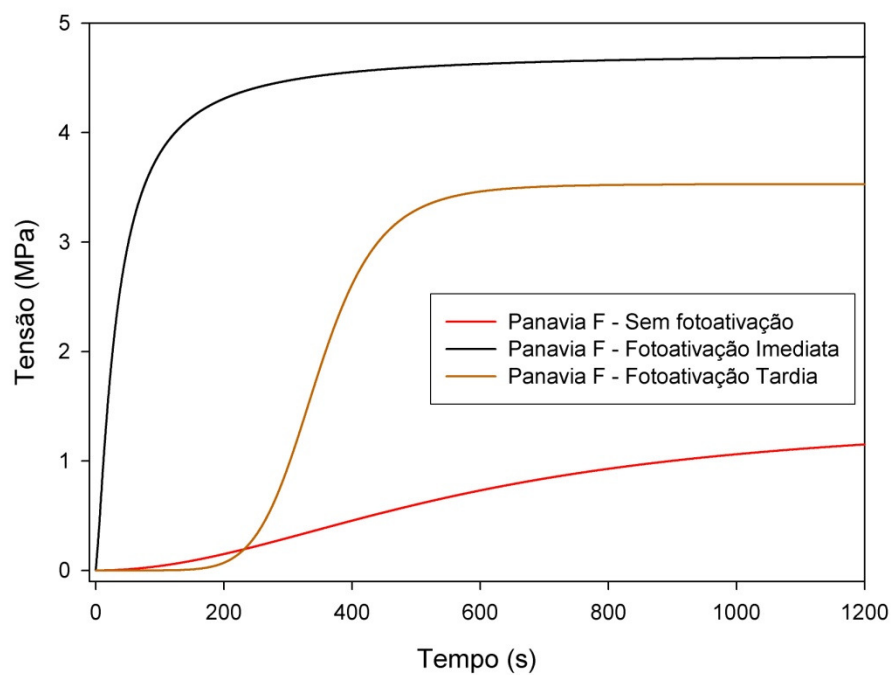


Figura 34. Desenvolvimento das tensões de contração para o Panavia F.

5.5 Resistência de união ao cisalhamento

A análise exploratória dos dados demonstrou falta de normalidade dos mesmos. Assim os dados sofreram transformação de raiz quadrada para o ajuste e obtenção de normalidade. A ANOVA demonstrou efeito significativo de tratamento para os fatores cimento resinoso ($p < 0,0001$), modo de ativação ($p < 0,0001$) e tempo ($p < 0,0001$). Entretanto, não houve efeito significativo para nenhuma interação entre os fatores. Assim, foi aplicado o teste de Tukey para cada fator individualmente. Os resultados estão descritos nas Tabelas 8, 9 e 10.

O cimento resinoso RelyX ARC apresentou os maiores valores de resistência de união ao ensaio de cisalhamento. O Enforce apresentou valores intermediários, inferiores aos do RelyX ARC e superiores aos do Panavia F, que obteve os menores valores. Quanto ao modo de ativação, a fotoativação dos cimentos resinosos, tanto imediata quanto tardia, levou estes a obterem os maiores valores de união, com diferença significativa para os cimentos não fotoativados. Os corpos-de-prova ensaiados após 24 horas apresentaram maiores valores de união que aqueles testados após dez minutos de sua confecção.

Tabela 8. Médias (desvio-padrão) em MPa da resistência de união para os diferentes cimentos resinosos.

Cimento resinoso	Médias (desvio-padrão)
RelyX ARC	16,5 (5,7) A
Enforce	12,6 (5,2) B
Panavia F	10,7 (4,6) C

Letras distintas indicam diferença estatística ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Tabela 9. Médias (desvio-padrão) em MPa da resistência de união para os diferentes modos de ativação.

Modo de ativação	Médias (desvio-padrão)
Fotoativação imediata	15,4 (5,9) A
Fotoativação tardia	14,5 (4,7) A
Sem fotoativação	9,9 (4,3) B

Letras distintas indicam diferença estatística ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Tabela 10. Médias (desvio-padrão) em MPa da resistência de união nos diferentes tempos de avaliação.

Modo de ativação	Médias (desvio-padrão)
24 horas	16,2 (5,3) A
10 Minutos	10,3 (4,1) B

Letras distintas indicam diferença estatística ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

As Tabelas 11 e 12 mostram o padrão de fratura dos corpos-de-prova ensaiados nos teste de cisalhamento realizado após 10 minutos e 24 horas, respectivamente.

Tabela 10. Padrão de fratura das amostras ensaiadas após 10 minutos.

Cimento resinoso	Modo de Ativação	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Enforce	Fotoativação Imediata	30%	10%	20%	40%
	Fotoativação Tardia	20%	-	40%	40%
	Sem fotoativação	-	30%	40%	30%
RelyX ARC	Fotoativação Imediata	80%	-	-	20%
	Fotoativação Tardia	70%	-	10%	20%
	Sem fotoativação	30%	20%	10%	40%
Panavia F	Fotoativação Imediata	10%	10%	80%	-
	Fotoativação Tardia	-	10%	50%	40%
	Sem fotoativação	-	20%	60%	20%

Tipo I - falha coesiva do substrato; Tipo II - falha coesiva do cimento resinoso; Tipo III - falha na interface de união entre cimento e compósito (adesiva); Tipo IV - falha mista.

Tabela 12. Padrão de fratura das amostras ensaiadas após 24 horas.

Cimento resinoso	Modo de Ativação	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Enforce	Fotoativação Imediata	80%	-	-	20%
	Fotoativação Tardia	60%	-	10%	30%
	Sem fotoativação	50%	10%	20%	20%
RelyX ARC	Fotoativação Imediata	100%	-	-	-
	Fotoativação Tardia	100%	-	-	-
	Sem fotoativação	80%	-	20%	-
Panavia F	Fotoativação Imediata	100%	-	-	-
	Fotoativação Tardia	100%	-	-	-
	Sem fotoativação	80%	-	-	20%

Tipo I - falha coesiva do substrato; Tipo II - falha coesiva do cimento resinoso; Tipo III - falha na interface de união entre cimento e compósito (adesiva); Tipo IV - falha mista.

As Figuras 35 a 38, imagens obtidas em MEV, ilustram exemplos de todos os tipos de falha observados nos ensaios de resistência de união ao cisalhamento.

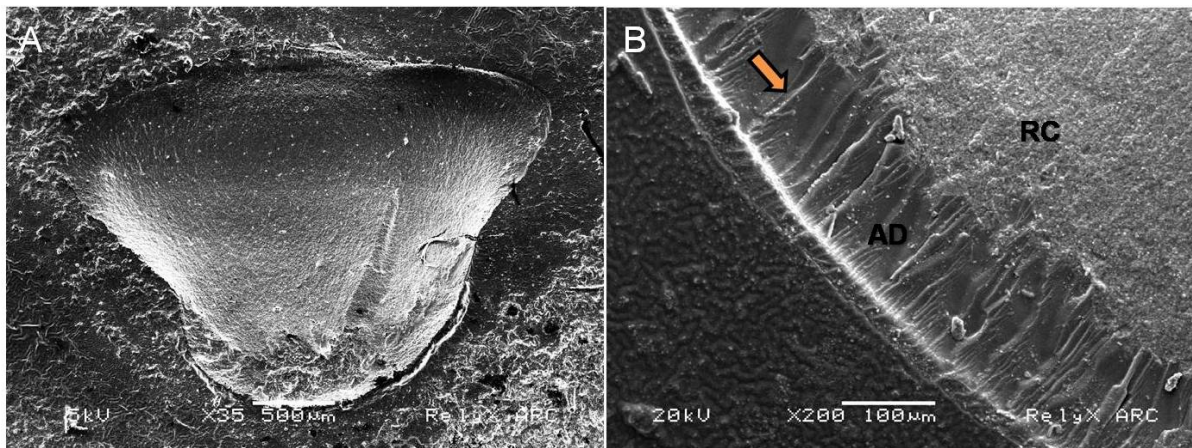


Figura 35. (A) Fratura do tipo I – coesiva no substrato. (B) Pode-se notar nas bordas da fratura a presença de lascas (seta) na camada adesiva. AD – adesivo, RC – resina composta.

Na Figura 35 observa-se fratura coesiva do substrato que foi predominante para todos os cimentos, na avaliação realizada após 24 horas, e para o RelyX ARC no ensaio após dez minutos. É importante observar que a fratura apresenta um aumento do diâmetro, em relação ao do cilindro confeccionado, no lado oposto ao da aplicação do carregamento. Em B, pode-se notar a presença da camada adesiva fraturada apresentando lascas.

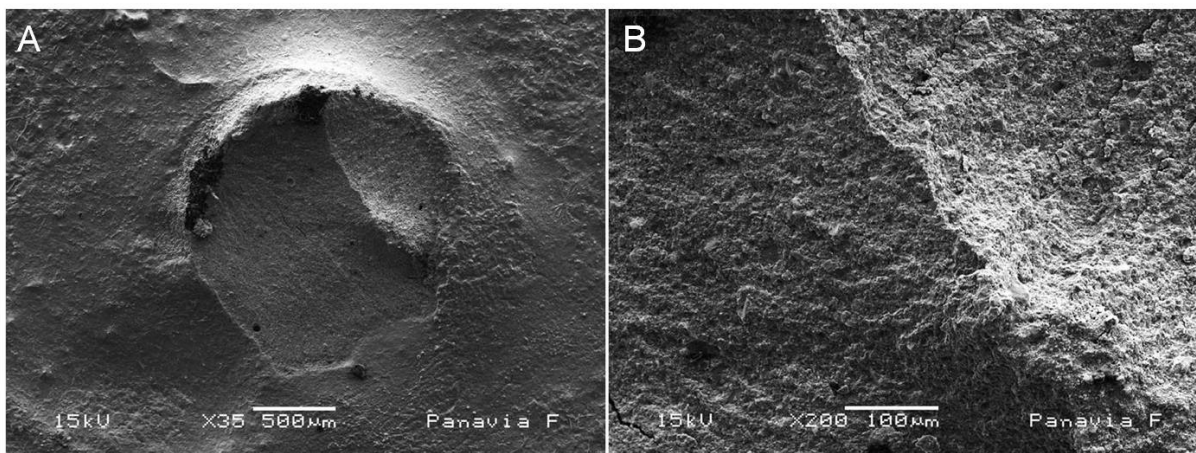


Figura 36. (A) Fratura do tipo – coesiva no cimento resinoso. (B) Visão em maior magnificação do cimento resinoso fraturado.

A Figura 36 ilustra fratura coesiva do cimento resinoso. Este tipo de falha foi mais observado no ensaio após 10 minutos, sendo maior para os cimentos resinosos utilizados apenas no modo químico de ativação.

Na Figura 37 estão representadas duas fraturas adesivas, com o cilindro de cimento resinoso sendo deslocado sem que ocorra a fratura do mesmo ou do substrato. Em A e B, observa-se a fratura do adesivo Prime&Bond 2.1, utilizado com o cimento resinoso Enforce, e, em maior aumento, a presença de defeitos ao longo da camada de adesivo fraturada. Já em C e D, nota-se apenas a presença da resina composta utilizada com substrato de união.

A Figura 38 ilustra de fraturas mistas, em que mais de um dos tipos das demais falhas ocorreu. Este tipo de falha ocorreu mais para o cimento Enforce, sendo predominante nos grupos que utilizaram este cimento no ensaio de dez minutos, exceto para o Enforce não fotoativado. Pode-se também observar a presença de defeitos na camada adesiva obtida com o Prime&Bond 2.1 em C e D.

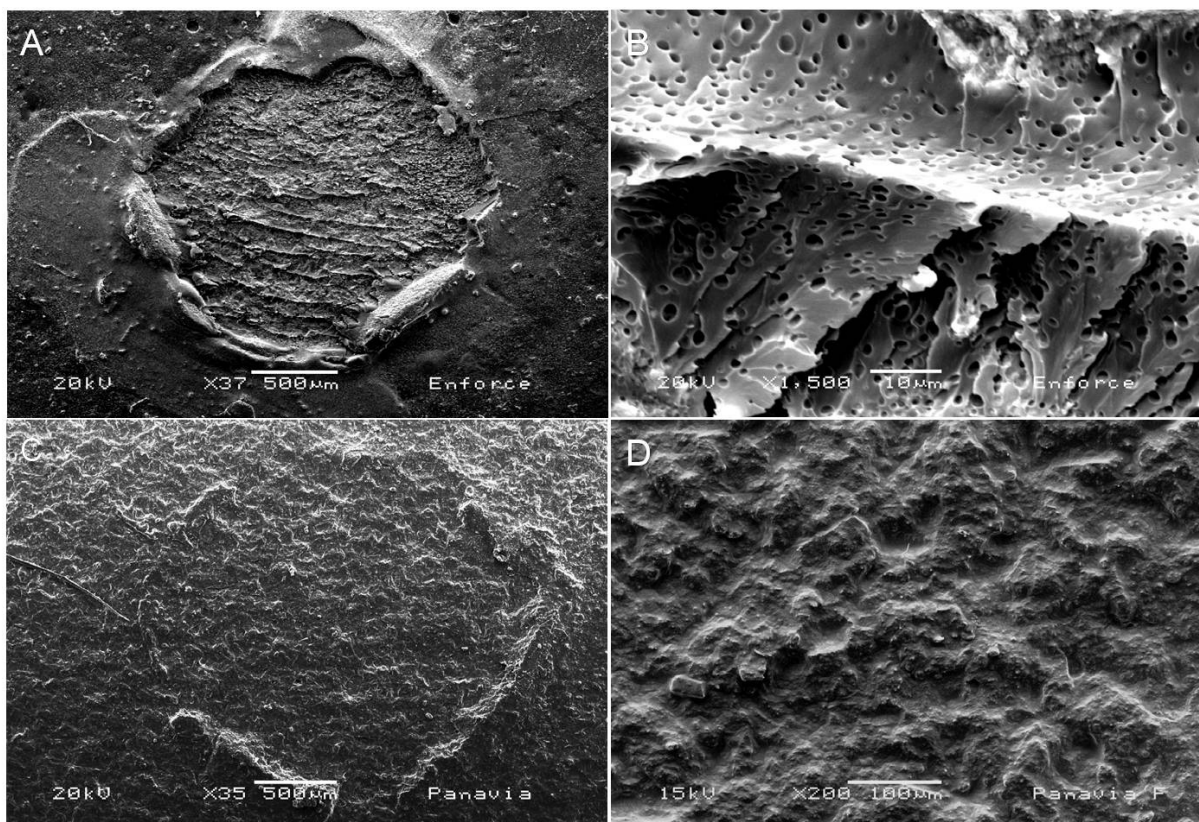


Figura 37. Fratura do tipo III - na interface de união entre cimento e compósito. Em (A) observa-se a camada adesiva fraturada cobrindo o substrato e em (B) bolhas no adesivo fraturado. Em (C) observa-se o substrato (resina composta) intacto e descoberto de outro material, sendo a mesma imagem mostrada em uma maior magnificação em (D).

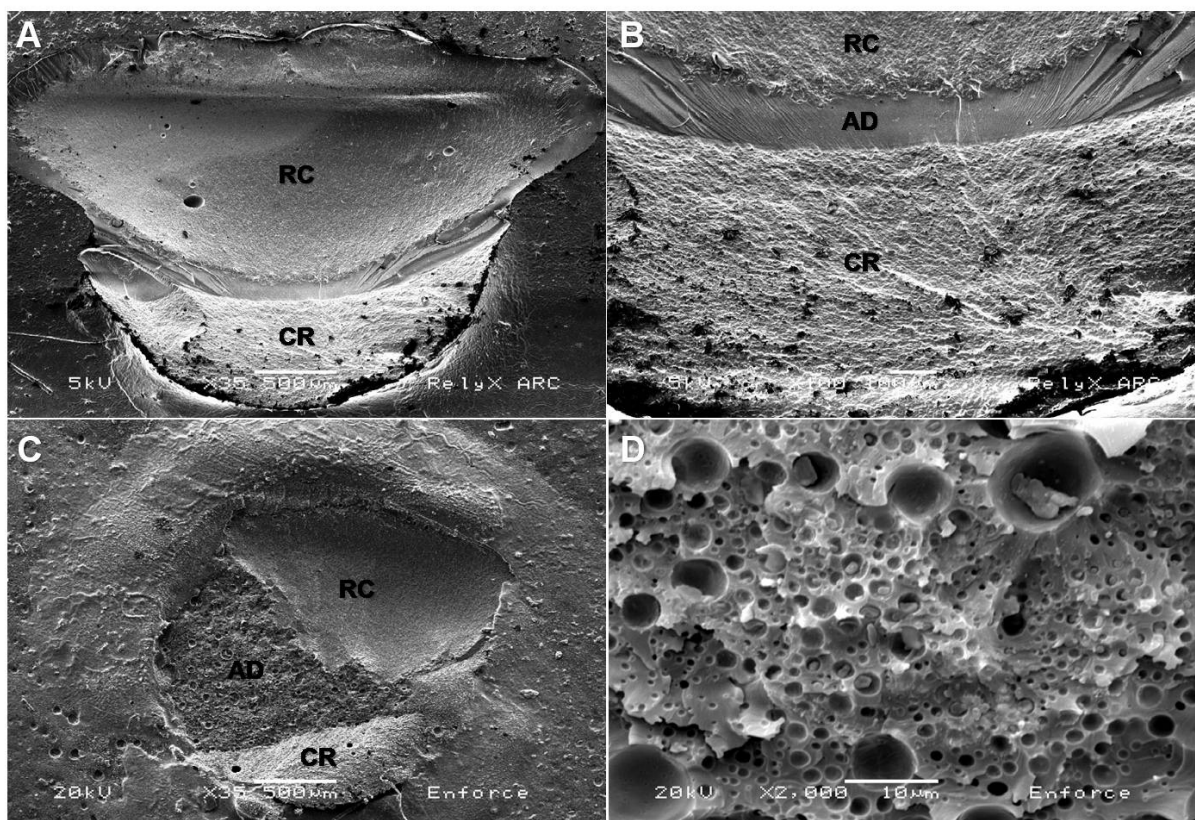


Figura 38. Fratura do tipo IV – Mista. Observa-se em (A) a área fraturada apresentando-se coberta em parte por cimento resinoso e no restante a fratura do substrato. Em (B) nota-se em maior magnificação a área de transição entre as duas partes da fratura. Já em (C), observa-se fraturas coesivas no substrato, adesiva e coesiva no cimento resinoso. Pode-se ver (D) a presença de inúmeras bolhas na camada adesiva fraturada. RC – resina composta, CR – cimento resinoso e AD – adesivo.

6. DISCUSSÃO

A fotoativação tardia do cimento resinoso foi utilizada buscando possibilitar um maior tempo para que a reação de polimerização ativada quimicamente se processasse, previamente à fotoativação. Este tempo de espera de cinco minutos após a manipulação do cimento foi escolhido em função de diversos cimentos resinosos duais apresentarem uma considerável conversão neste período (Arrais; 2006) e por ser viável clinicamente. Com isso era esperado que os dois modos de ativação da reação, química e física, fossem efetivos no processo de polimerização dos cimentos, o que aumentaria o grau de conversão final. A lógica é que a fotoativação imediata aumenta rapidamente a rigidez do material e não permite que ativação química, mais lenta, atue e proporcione uma conversão adicional. Entretanto, a fotoativação tardia dos cimentos resinosos aumentou o grau de conversão final (mensurado após 1 hora) apenas para o cimento resinoso Enforce. Para os outros dois cimentos avaliados, este tempo de espera levou a um menor grau de conversão. Uma observação importante é que o grau de conversão alcançado neste período de avaliação praticamente não se altera nos períodos seguintes (Rueggeberg & Caughman, 1993), sendo que apenas as propriedades mecânicas podem aumentar em função da formação de ligações cruzadas (Pianelli *et al.*, 1999).

Estas diferenças de comportamento estão provavelmente relacionadas a diferenças na concentração de iniciadores e aceleradores na composição destes materiais. No tempo de cinco minutos, o Enforce não fotoativado apresentou o maior grau de conversão relativo (valor calculado a partir do valor máximo obtido em 1 hora). Em cinco minutos de reação, o Enforce apresentava 78% do valor alcançado após 1 hora (50% de 64%), enquanto que RelyX ARC apresentava 63% (46% de 75%) e o Panavia F não apresentou nenhuma reação de polimerização significativa neste período. Diante disto, poderíamos especular que o Enforce apresenta maior concentração de sistema de ativação química, peróxido de benzoíla e amina terciária. Em relação às taxas máximas de polimerização, o

Enforce e o RelyX ARC não fotoativados apresentaram valores semelhantes (0,23 e 0,22, respectivamente), sendo bem superiores à do Panavia F (0,05). Este dado confirma a baixa concentração de iniciadores de reação química do Panavia F, embora não confirme a diferença entre os outros dois cimentos. Por outro lado, o grau de conversão do RelyX ARC (75%) utilizado sem fotoativação foi maior que o do Enforce (65%), nas mesmas condições, após uma hora. Isto poderia levar a um raciocínio inverso, que a concentração de iniciadores químicos fosse maior para o RelyX ARC. Entretanto, é importante salientar que o grau de conversão final tem grande relação com quantidade de monômeros diluentes utilizados. Em função da sua maior fluidez, mesmo apresentando quantidade similar de carga inorgânica, é provável que haja mais diluentes no RelyX ARC. Assim, por apresentar maior viscosidade, com monômeros mais rígidos, o Enforce teve sua polimerização limitada. Isto pode ser confirmado pelo menor grau de conversão que este cimento apresentou, em relação ao RelyX ARC, para todos os modos de ativação.

A concentração de iniciadores químicos da reação de polimerização parece ser inversa à concentração do sistema fotoiniciador. A concentração deste último pode ser estimada em função da taxa de polimerização máxima obtida com a fotoativação imediata de cada cimento resinoso. Neste caso, o Enforce apresentou a menor taxa (2,34), seguido pelo RelyX ARC (2,94) e Panavia F (4,08). Ou seja, uma ordenação inversa àquela do grau de conversão alcançado aos cinco minutos pelos cimentos não fotoativados. Pode-se relacionar o aumento na taxa de polimerização à maior concentração de fotoiniciadores. Quanto mais fotoiniciadores são ativados, mais sítios de iniciação da reação de polimerização são formados, resultando em maior taxa de polimerização. Entretanto, a taxa de polimerização também pode estar associada com a intensidade de luz a que cada cimento foi submetida. O RelyX ARC foi fotoativado pelo maior tempo e o Panavia F pelo menor, seguindo o tempo recomendado por cada fabricante para todos. Mesmo levando em consideração a fotoativação realizada através de um bloco de compósito, que é o que ocorre clinicamente, a densidade de potência que atingiu os cimentos e os tempos utilizados, provavelmente, foram suficientes para ativar

eficientemente a reação de polimerização. Isto se deve ao fato de a espessura do cimento resinosos colocado sobre o cristal de ZnSE ser muito pequena. Além disto, o Panavia F, que foi fotoativado pelo menor tempo (20 segundos) apresentou a maior taxa de polimerização. Outro fator importante a ser salientado é que os fotoiniciadores são os mesmos para todos os cimentos resinosos.

Para o Enforce, que apresentaria maior concentração de iniciadores químicos de reação, a fotoativação tardia apresentou maior conversão do que a imediata por proporcionar maior tempo para que a reação ativada quimicamente se processasse. Com a ativação por luz sendo feita de forma imediata, a rápida redução da mobilidade do meio reacional não permitiu o efetivo aproveitamento dos iniciadores químicos de reação. Em contrapartida, a fotoativação tardia reduziu o grau de conversão dos cimentos que apresentaram maior potencial de polimerização através da fotoativação, RelyX ARC e Panavia F. Isto ocorreu provavelmente pelo raciocínio inverso que levou à fotoativação tardia. Ou seja, o aumento da viscosidade do material gerado pela ativação química, impediu o maior aproveitamento dos fotoiniciadores. Pensando apenas em relação ao grau de conversão, o melhor momento para a realização desta varia de acordo com potencial de ativação de cada cimento resinoso. Materiais com maior potencial para ativação química parecem alcançar maior grau de conversão quando fotoativados após a espera de certo período de tempo para que reação ativada quimicamente se processe. Já para cimentos resinosos duais com maior potencial de ativação por luz, que possuem maior concentração de sistema fotoiniciador, a fotoativação imediata parece ser preferível. Desta forma, os dois sistemas de ativação da reação de polimerização são melhor aproveitados.

Um fator que deve ser destacado é que a diferença entre os graus de conversão alcançados pela fotoativação tardia e imediata foi de 3 a 4 pontos percentuais (este para o RelyX ARC), o que é uma diferença pequena e que pode não refletir em diferenças significativas nas propriedades mecânicas. Entretanto, a diferença entre a conversão alcançada com a fotoativação (tanto tardia ou imediatamente) e polimerização ativada apenas quimicamente foi bem superior.

Esta diferença foi de aproximadamente 13 pontos percentuais (14 para o Panavia F) entre o valor obtido com o cimento não fotoativado e o obtido pela fotoativação que apresentou a menor conversão (imediate para o Enforce e tardia para os demais). A dependência da luz de cimentos resinosos duais para atingir maior grau de conversão tem sido descrita para a maioria destes materiais em diversos trabalhos (Harasahima *et al.*, 1991; Rueggeberg & Caughman, 1993; Caughman *et al.*, 2001; Kumbuloglu *et al.*, 2004; Faria e Silva *et al.*, 2007). Este aumento do grau de conversão com a fotoativação tardia mostra, que apesar da redução da mobilidade da reação com o decorrer da reação de polimerização induzida pela ativação química, a ativação por luz ainda consegue aumentar a conversão. Isto pode ocorrer por dois mecanismos. O primeiro, e o mais lógico, seria pela ativação dos fotoiniciadores, o que levaria à formação de novos centros de iniciação de reação de polimerização. O segundo mecanismo pode ser pelo aumento da temperatura de meio reacional gerado pela luz, o que aumentaria a mobilidade reacional e o grau de conversão final (Daronch *et al.*, 2006). No caso da fotoativação imediata fica difícil afirmar que a ativação química levaria a algum aumento no grau de conversão. É possível que a conversão fosse idêntica mesmo na ausência desta, ou seja, como o cimento sendo utilizado apenas com ativação física (luz), ao invés do modo dual.

Uma interessante observação foi os baixos valores de grau de conversão do Panavia F quando não fotoativado. Praticamente nenhuma reação de polimerização foi observada dez minutos após a manipulação deste cimento. Clinicamente, restaurações e pinos intra-radiculares cimentados com este cimento já estariam em função, recebendo cargas e necessitando de uma resistência adequada para suportá-las. Assim, a restauração poderia ficar comprometida em situações em que a fotoativação do cimento resinosos não é possível. Mesmo após uma hora, momento em que já há uma estabilização do grau de conversão, esta ainda é muito baixa e próxima a 50%. Esta deficiência na ativação química provavelmente ocorre em função de uma baixa concentração de amina terciária (acelerador) na pasta catalisadora (Lal & Green, 1955). Esta amina também seria

importante na ativação física, reagindo com a canforoquinona para a geração de radicais livres (Watts, 2005). A canforoquinona sozinha é capaz de gerar radicais livres, entretanto ela é instável e rapidamente consumida, fazendo com que a taxa de polimerização caia rapidamente (Ogliari *et al.*, 2007). Quando o Panavia F recebeu fotoativação imediata, a reação de polimerização apresentou a maior taxa de polimerização máxima (4,08) dentre todos os cimentos resinosos avaliados. Entretanto, essa taxa caiu abruptamente e o grau de conversão final deste cimento foi menor do que dos outros. Este comportamento contribui para a hipótese de que o Panavia F apresenta baixa concentração de aminas.

Quando o ED Primer foi misturado ao Panavia F durante a manipulação, houve um aumento considerável da taxa de polimerização (de 0,05 para 0,26) e do grau de conversão após uma hora (50 para 75%) quando o cimento não foi fotoativado. A utilização do *primer* também aumentou o grau de conversão para os outros modos de ativação, mas reduziu a taxa de polimerização máxima. Um dado interessante é que o Panavia F apresentou graus de conversão semelhantes (aproximadamente 75%) para todos os modos de ativação quando misturado ao ED Primer. O efeito do ED Primer pode ser explicado de duas formas. O primeiro efeito é que este *primer* contém a amina dietanol-*p*-toluidina, levando a um aumento na concentração de aminas no cimento resinoso e, conseqüentemente, no grau de conversão. Além disso, o *primer* A apresenta o sal sulfonato de sódio benzênico T-isopropílico que, ao se misturar com o monômero resinoso 10-MDP, presente tanto no *primer* B como no Panavia F, reage com esse, liberando radicais livres hábeis em iniciar a reação de polimerização do cimento (Ikemura & Endo, 1999). Este seria o segundo efeito do uso do ED Primer que também levaria ao aumento do grau de conversão do Panavia F. Os resultados deste trabalho mostram que este cimento é dependente do primer do sistema para alcançar maior grau de conversão, o que já é descrito pelo fabricante na bula.

Para a fotoativação imediata do Panavia F misturado ao ED Primer, o aumento da concentração do acelerador pode ter auxiliado, conforme discutido

anteriormente, o sistema fotoiniciador a estabilizar a geração de radicais livres, resultando no aumento do grau de conversão e na queda da taxa de polimerização máxima. Outra explicação para a redução desta taxa neste modo de ativação também pode ser relacionado, além da presença de maior concentração de aminas, à presença de solvente (água) no *primer*. Apesar do jato de ar aplicado sobre a solução do ED Primer já misturado, buscando auxiliar na volatilização do solvente, pequena quantidade de água ainda permanece e pode inibir a reação de polimerização pela diluição dos monômeros (Jacobsen & Söderholm, 1995). Entretanto, esta inibição foi limitada em função da baixa concentração utilizada do ED Primer.

Em relação à concentração do ED Primer, foram feitas várias tentativas em busca de um valor que acelerasse a reação de polimerização do Panavia F e aumentasse o grau de conversão, mas que, ao mesmo tempo, não alterasse a significativamente a proporção entre duplas ligações de carbono alifáticas e aromáticas e nem acelerasse em demasia a reação. Ao final, a proporção de 1,4 mg do *primer* para 54 mg de cimento resinoso atendeu bem a todos estes objetivos. Clinicamente, esta mistura entre o ED Primer e o Panavia F ocorre apenas próximo à interface entre estes dois materiais, em que eles se copolimerizam. Dentro desta camada de pouco micrômetros, a proporção entre os dois componentes é variável e difícil de determinar. Provavelmente, próximo à camada de ED Primer a concentração deste seja maior, ao contrário do que ocorreria mais distante desta.

Tendo em vista a dependência do Panavia F, em relação ao ED Primer, para que alcance um maior grau de conversão, principalmente quando não fotoativado, a mistura prévia destes dois componentes talvez seja interessante. Entretanto, a quantidade de *primer* adicionado não pode ser alta para não reduzir o tempo de trabalho, dificultando o procedimento de cimentação. Neste trabalho, o Panavia F misturado ao ED Primer alcançou 50% de conversão após cinco minutos de sua manipulação quando utilizado sem fotoativação. Este valor é o mesmo que o obtido pelo Enforce e um pouco superior ao RelyX ARC (46%)

utilizados na mesma condição. A taxa de polimerização máxima também foi idêntica: 0,25 para o Panavia F contra 0,22 e 0,23 para o RelyX ARC e Enforce, respectivamente. Estes resultados demonstram que a proporção utilizada neste estudo seria viável clinicamente, mas difícil de ser reproduzida sem a utilização de dosadores como micro-pipetas.

Apesar do grau de conversão dos cimentos resinosos poderem estimar as propriedades mecânicas destes materiais, o desenvolvimento destas é mais complexo e também está relacionado à estrutura polimérica formada (Lovell *et al.*, 2001). Neste trabalho duas propriedades foram avaliadas no mesmo ensaio: tração diametral e rigidez relativa. Geralmente, a maioria dos trabalhos calcula o módulo de elasticidade, ao invés da rigidez relativa, a partir da curva de tensão *versus* deformação traçada a partir do ensaio de resistência à flexão (Lu *et al.*, 2005). Entretanto, o teste de tração diametral parece exercer carga sobre o cimento resinoso de uma maneira mais próxima à que este é submetido em uma situação clínica. Em uma restauração indireta, o cimento fica confinado entre esta e a estrutura dental preparada. Quando uma carga é aplicada sobre a restauração, esta tende a comprimir o cimento resinoso ao encontro da estrutura dental. Desta forma, semelhantemente ao que ocorre no teste de tração diametral, o cimento sofre uma carga de compressão, estando confinado entre paredes opostas. Este foi um dos motivos da escolha deste teste para a mensuração de uma propriedade mecânica. Como a curva traçada neste teste não descreve a deformação e sim o deslocamento da carga aplicada, obtêm a partir desta a rigidez relativa do material.

Os principais fatores que irão ditar as propriedades mecânicas são o grau de conversão, densidade de ligações cruzadas e a quantidade de carga apresentada pelo material (Pereira *et al.*, 2005). Os dois primeiros fatores têm relação direta com o processo de polimerização e serão influenciados, além do modo de ativação do cimento resinosos, pelo tipo e concentração de cada monômero. No ensaio de tração diametral, o modo de ativação apenas teve efeito significativo sobre o Panavia F. Este cimento apresentou menores valores quando

não fotoativado, sendo que a fotoativação tardia e imediata apresentaram valores semelhantes e superiores. Uma vez que o Panavia F foi misturado ao ED Primer para possibilitar a realização deste teste, o grau de conversão foi semelhante para todos os modos de ativação. Assim, esta diferença recai sobre a estrutura polimérica formada. A polimerização mais lenta, que é obtida pela ausência de fotoativação, é responsável pela redução da densidade de ligações cruzadas, originando um polímero menos resistente (Asmussen & Peutzfeldt, 2001; Soh & Yap, 2004). Entretanto, a taxa de polimerização máxima do Panavia F/ED Primer utilizado com ativação química apenas foi idêntico à obtida por este cimento com fotoativação tardia (0,26). Mas é importante salientar que este último modo de ativação apresentou dois momentos de auto-aceleração da reação, alcançando dois valores idênticos de taxa de polimerização máxima em cada um. Esta segunda auto-aceleração pode ter aumentado a densidade de ligações cruzadas e melhorado as propriedades do polímero formado.

Se a velocidade da reação influenciou a resistência à tração diametral do Panavia F, o mesmo deveria ser esperado para os outros cimentos, o que não aconteceu. A resposta para isto pode estar na diferença na composição monomérica de cada material. Tanto o Enforce como o RelyX ARC possuem o monômero resinoso Bis-GMA em sua composição, o que não ocorre com o Panavia F. Este monômero é bastante rígido, não conseguindo se dobrar para a formação de ciclizações primárias e secundárias (Lovell *et al.*, 2001). As ciclizações iniciam logo após a formação de cadeias poliméricas, principalmente quando estas são longas, resultado de reações mais lentas, mas não contribuem para o aumento da resistência do polímero (Elliott *et al.*, 2001). Entretanto, o monômero necessita apresentar certa mobilidade para que haja ciclização. O Bis-GMA não apresenta esta mobilidade, e as cadeias formadas por este monômero irão formar ligações cruzadas, que são responsáveis pelo aumento na resistência do material (Anseth *et al.*, 1994). Desta forma, o efeito da redução na velocidade de polimerização provavelmente exerceu um efeito mais significativo no Panavia F, que apresenta monômeros mais flexíveis. Essa maior flexibilidade dos

monômeros resinosos do Panavia F pode ter sido ainda acentuada pela sua mistura com o ED Primer, apesar da pequena quantidade utilizada.

Isto explica também porque não houve diferença na resistência à tração diametral entre os cimentos resinosos apenas para a fotoativação imediata. Neste modo de ativação, a taxa de polimerização é maior, favorecendo o aumento da densidade de ligações cruzadas e, por consequência, a redução das ciclizações. Na fotoativação tardia, o RelyX ARC apresentou maior resistência do que os outros dois cimentos avaliados. Esta diferença também pode estar associada a grande diferença de taxa de polimerização entre os cimentos neste modo de ativação. O RelyX ARC apresentou maior taxa (0,73) que Enforce e o Panavia F, que apresentaram valores de 0,36 e 0,26, respectivamente. A maior velocidade de polimerização do RelyX ARC provavelmente levou à formação de um polímero mais resistente. Já para a não fotoativação dos cimentos, o Panavia F apresentou a menor resistência à tração diametral, sendo que o RelyX ARC e o Enforce não diferiram entre si. Como as taxas de polimerização máximas foram muito próximas (variando de 0,22 para o RelyX ARC até 0,25 para o Panavia F), a explicação para essa diferença recai sobre a presença do Bis-GMA, que aumentaria a resistência do Enforce e do RelyX ARC.

Em relação à rigidez relativa, parece que o processo de polimerização tem um efeito secundário sobre esta propriedade. Isto pode ser confirmado pelos resultados do nosso estudo, em que o modo de ativação da reação de polimerização não influenciou na rigidez relativa para nenhum dos cimentos resinosos quando avaliados individualmente. A única diferença encontrada foi que o RelyX ARC fotoativado imediatamente apresentou maiores valores que o Panavia F, com o mesmo modo de ativação. Apesar de apresentar maior quantidade de carga que o RelyX ARC (78 *versus* 67,5% por volume), o Panavia F apresentou menor grau de conversão (75 *versus* 87%), o que poderia explicar em parte esta diferença de rigidez. Em adição, a presença do monômero resinoso mais rígido Bis-GMA, que resultaria também no aumento da densidade de

ligações cruzadas, também contribui para este aumento do módulo de elasticidade.

Outra propriedade mecânica avaliada e que não sofreu influência do modo de ativação foi a resistência máxima à tração. Diferentemente do ensaio de tração diametral, em que os corpos-de-prova recebem tensões de compressão e tração, no ensaio de resistência máxima à tração, este último tipo de tensão é predominante. Basicamente, este teste mede a resistência coesiva do material. Neste teste foram encontradas diferenças significativas apenas entre os cimentos resinosos avaliados. O Panavia F apresentou os menores valores, sendo que não houve diferença entre os outros dois cimentos resinosos avaliados. Em função da maior concentração de partículas de carga, poderia se esperar que o Panavia F apresentasse a maior resistência máxima à tração. Entretanto, ocorreu o oposto. A adição de carga aos compósitos resinosos aumenta a sua resistência à fratura até certo limite, a partir do qual a resistência não é mais aumentada. Kim *et al.* (2002) demonstraram que este limite é de aproximadamente 55% (em volume) e que concentrações muito elevadas de carga poderiam favorecer a fratura. Isto ocorreria porque as partículas de carga são área de concentração de tensão, favorecendo a propagação de falhas e reduzindo a resistência à fratura. Todos os cimentos resinosos avaliados apresentam concentração de carga superior a 55%. Assim, as diferenças de carga entre os cimentos não indicariam um aumento da resistência, mas uma redução dos valores, o que pode ter ocorrido com o Panavia F. A concentração de carga no Enforce e RelyX ARC são semelhantes (66 e 67% por volume, respectivamente) e isto explicaria também a semelhança na resistência máxima à tração (65,8 e 65,5 MPa, respectivamente). Já o Panavia F que possui a maior concentração de carga (78% em volume), apresentou os menores valores (46,9 MPa).

Outra avaliação realizada foi dos valores máximos de tensão gerados pela contração de polimerização e a forma como esta foi desenvolvida durante a reação de polimerização. Em função do nível de confinamento a que está submetido o cimento resinoso nos procedimentos de cimentação, uma redução

dos valores de tensão é importante para manter a integridade de restauração. Neste estudo, utilizamos bastões de acrílico como substrato de união por este apresentar maior capacidade de deformação, aproximando-se mais da realidade clínica do que os ensaios que utilizam bastões de vidro ou metal (Gonçalves *et al.*, 2008). Foi observado que o cimento resinoso, em função de sua composição, e o modo de ativação, relacionado provavelmente à cinética de polimerização, tiveram efeito significativo na tensão máxima gerada pela contração.

Dentre os cimentos avaliados, o Enforce apresentou menores valores de tensão que o RelyX ARC. O Panavia F apresentou valores intermediários, não diferindo estatisticamente de nenhum dos outros cimentos. O principal fator relacionado à geração de tensões é a contração volumétrica do material, que, em última análise, é proporcional ao grau de conversão. Assim fica fácil relacionar os menores valores de conversão do Enforce às menores tensões geradas durante sua contração de polimerização. Isto em relação ao RelyX ARC, que apresentou maior grau de conversão que o Enforce para todos os modos de ativação. Já o Panavia F apresentou maior grau de conversão que o Enforce e o RelyX ARC apenas quando os cimentos não foram fotoativados, sendo que a conversão foi menor para os demais modos de ativação. Entretanto, como a conversão do Enforce não fotoativado foi bem inferior (64%) ao dos outros cimentos neste modo de ativação (72 e 75%, para o RelyX ARC e Panavia, respectivamente), isto refletiu também em valores de tensão bem diferentes. O Enforce apresentou uma tensão máxima de 0,87 MPa, bem inferior aos valores de 1,2 e 1,47 MPa apresentados pelo Panavia F e RelyX ARC, respectivamente, quando não foram fotoativados. Esta maior diferença no modo de ativação apenas químico fez com que na média final o Enforce apresentasse diferença estatística para o RelyX ARC, o que não aconteceu com o Panavia F.

Outra diferença significativa encontrada nos ensaio de tensão foi entre os modos de ativação da reação de polimerização. A ativação apenas química dos cimentos resinosos gerou os menores valores de tensão de contração máxima. Com a fotoativação dos cimentos, os menores valores de tensão foram obtidos

quando esta foi realizada de forma tardia. Em relação aos menores valores de tensão observados nos cimentos resinosos não fotoativados, uma correlação destes resultados com o grau de conversão é evidente. Com exceção do Panavia F/ED Primer, todos os cimentos apresentaram uma menor conversão quando não fotoativados. Entretanto, outros fatores, além do grau de conversão, são necessários quando se compara a diferença nas tensões em relação ao momento em que foi realizada a fotoativação. A fotoativação tardia aumentou o grau de conversão do Enforce, reduziu do RelyX ARC e não exerceu influência sobre o Panavia F, quando este foi misturado ao ED Primer. Entretanto, este modo de ativação levou a menores valores de tensão do que a fotoativação imediata para todos os cimentos resinosos avaliados. Assim, a menor velocidade em que se processou a reação de polimerização pode explicar os menores valores de tensão.

Durante a reação de polimerização, o cimento resinoso passa de um comportamento visco-plástico para um predominantemente elástico. O momento em que ocorre esta mudança é chamado ponto de vitrificação (ou ponto gel) (Braga *et al.*, 2005). Na fase visco-elástica, as moléculas conseguem se rearranjar com facilidade e o material se deformar, dissipando parte das tensões geradas pela contração (Feng & Suh, 2006a). Entretanto, esta deformação só é possível se houver superfícies não-aderidas (Li *et al.*, 2008). O fator-C no ensaio de tensão foi definido com 3, ou seja, a área não-aderida era um terço da aderida. Apesar de pequena, a área não-aderida foi suficiente para que houvesse alguma deformação do material e a velocidade de reação tivesse efeito na geração de tensões. Essa deformação podia ser vista pelo encurtamento da massa do centro do cilindro de cimento resinoso durante o ensaio. A reação ativada quimicamente é mais lenta e demora mais a atingir o ponto de vitrificação. Assim, a tensão gerada pela contração durante o estágio visco-plástico, que é mais duradouro neste caso, pode ser dissipada. Isto também ajuda a explicar porque os cimentos resinosos não fotoativados apresentaram menos tensão de contração. O mesmo ocorreu com os cimentos fotoativados tardiamente nos primeiros cinco minutos, previamente à fotoativação. Quando foi incidida a luz sobre o cimento, o grau de

conversão já era maior que 45% (chegando a 50% no caso do Enforce e Panavia F/ED Primer). Ou seja, grande parte da contração já havia ocorrido com o material ainda numa fase visco-plástica. Assim, o aumento abrupto da rigidez do cimento com a fotoativação não gerou os níveis de tensão alcançados quando o cimento foi fotoativado imediatamente.

Uma observação importante a ser feita no desenvolvimento das tensões de contração é que ela começou a se desenvolver por volta dos 200 segundos (pouco mais de 3 minutos) nos cimentos não fotoativados, em que a reação de polimerização é mais lenta. Clinicamente, os procedimentos de ajuste oclusal, acabamento e polimento de restaurações indiretas se iniciam tão logo o cimento resinoso é fotoativado. Assim, é importante que já existam bons valores de união do cimento resinoso ao substrato logo após os procedimentos de cimentação. Um dos objetivos dos ensaios de resistência de união deste estudo foi justamente avaliar os valores de união nos primeiros minutos após a inserção do cimento resinoso. O tempo de ensaio de dez minutos foi escolhido para houvesse tempo suficiente para a confecção e posicionamento dos corpos-de-prova na máquina de ensaios.

A idéia inicial era utilizar o ensaio de micro-cisalhamento com os cilindros de cimento resinoso apresentando 1 mm de diâmetro (área de 0,78 mm²). O ensaio de micro-cisalhamento possibilitaria que os corpos-de-prova fossem confeccionados e ensaiados em seguida, o que é impossível com a micro-tração, e reduziria as falhas coesivas no substrato, principal limitação dos ensaios de cisalhamento (Phrukkanon *et al.*, 1996). Entretanto, a confecção de cilindros de 1 mm de diâmetro sem a incorporação de bolhas, o que comprometeria os resultados, mostrou-se muito difícil, principalmente para o cimento resinoso Enforce, em função da sua viscosidade e características manipulativas. Assim, foram confeccionados cilindros de 2 mm de diâmetro, num tamanho intermediário entre os ensaios de micro-cisalhamento e os de cisalhamento tradicional (geralmente 4 mm) (Placido *et al.*, 2007). Outro ponto a ser destacado no ensaio de resistência de união foi a utilização de blocos de resina composta como

substrato. Este substrato foi escolhido em função da maior facilidade de padronização em relação à utilização de substrato dental, que podem apresentar diferenças no grau de mineralização e estas características podem variar em diferentes regiões dentro do mesmo elemento dental. O condicionamento dos blocos de resina, previamente à aplicação dos agentes silanos, foi o mesmo para todos os grupos experimentais. Os blocos de resina composta foram jateados por 10 segundos com partículas de óxido de alumínio de 50 μm (Soares *et al.*, 2004). Em seguida foi feita a aplicação do ácido fosfórico a 35%, por 1 minuto, e lavagem deste ácido, buscando apenas a limpeza do substrato com a aplicação do ácido.

O RelyX ARC apresentou os maiores valores de resistência de união, seguido pelo Enforce. Já o Panavia F apresentou os menores. Desconsiderando uma possível diferença na efetividade dos agentes silanos de cada fabricante, estes resultados podem ser creditados aos sistemas adesivos e à distribuição de tensões durante o ensaio. O adesivo do sistema Scotchbond Multi-purpose, utilizado com o RelyX ARC, ao contrário do Prime&Bond 2.1, utilizado com o Enforce, não apresenta solvente em sua composição. Esta concentração de solventes é ainda maior quando este adesivo é misturado ao self-cure activator antes de sua utilização. O self-cure activator foi utilizado apenas quando o Enforce sem fotoativação ou com esta sendo efetuada de forma tardia. Nestes dois modos de ativação ocorre primeiramente a ativação química da reação de polimerização, sendo que a presença dos monômeros resinosos ácidos do Prime&Bond 2.1 podem inibir esta ativação (Pfeifer *et al.*, 2003). Assim, os sais catalisadores presentes no self-cure activator visam eliminar esta incompatibilidade. Entretanto, o aumento na concentração de solventes pode levar à formação de defeitos na camada adesiva (Figuras 39B e 40D), reduzindo a resistência coesiva desta (Faria e Silva *et al.*, 2006). Além disso, a volatilização de parte do solvente, previamente à fotoativação do adesivo, também reduz a espessura da camada adesiva. Esta diferença de espessura das camadas adesivas, somado a diferenças nas propriedades mecânicas dos adesivos, pode explicar estas diferenças.

Ao observarmos o padrão de fratura após os ensaios de cisalhamento podemos notar um grande número de falhas coesivas no substrato, principalmente para os corpos-de-prova ensaiados após 24 horas. Este tipo de falha indica que o substrato fraturou-se antes que ocorresse o rompimento da adesão. O jateamento prévio dos blocos de resina composta com óxido de alumínio leva a remoção preferencial da matriz orgânica deste material, permanecendo as partículas de carga desprotegidas (Soares *et al.*, 2004). O adesivo penetra por entre estas partículas e funciona com a matriz orgânica da resina composta, levando a uma retenção micro-mecânica. Assim, quanto maior for a resistência do adesivo, mais difícil será a fratura desta porção da resina composta infiltrada por adesivo. Assim, o adesivo do ScotchBond Multi-purpose, que apresenta maior resistência que o Prime&Bond 2.1 (De Munck *et al.*, 2005), foi responsável pelos maiores valores obtidos com o RelyX ARC em relação ao Enforce. Já o Panavia F não utilizou nenhum adesivo previamente à colocação de cimento resinoso (recomendação do fabricante). Em função da maior viscosidade do cimento em relação ao adesivo, é possível que o Panavia F tenha penetrado apenas superficialmente na resina composta condicionada. Outra hipótese para explicar os maiores valores obtidos pelo RelyX ARC é relacionado à maior espessura da camada de adesivo. Esta camada de adesivo funcionaria como uma camada elástica que distribuiria mais uniformemente as tensões durante o ensaio, fazendo com que a força necessária para a fratura fosse maior (Faria e Silva *et al.*, 2006). Isto poderia ser confirmado pelo maior diâmetro da área fraturada em relação ao do cilindro confeccionado com o cimento resinoso (Figuras 37A e 40A). É importante salientar que o adesivo foi aplicado previamente à colocação da matriz de silicone, ocupando uma área bem maior que àquela ocupada pelo cilindro de cimento resinoso.

O modo de ativação da reação de polimerização também teve influência nos valores de resistência de união. A fotoativação dos cimentos, tardia ou imediatamente, levou a maiores valores de resistência ao ensaio de cisalhamento. Essa fotoativação levou a um maior grau de conversão dos cimentos, principalmente nos corpos-de-prova ensaiados após dez minutos. No caso do

RelyX ARC e do Enforce, que utilizaram sistemas adesivos, a fotoativação aumentaria o grau de conversão na interface do cimento com o adesivo, onde ocorre a co-polimerização entre os dois materiais, resultando no aumento da resistência. Para o Panavia F, a fotoativação aumentaria o grau de conversão da porção do cimento resinoso que penetraria nas retenções do bloco de resina composta, aumentando os valores de união. Isso aconteceria principalmente nos corpos-de-prova ensaiados após 10 minutos, em que o efeito da fotoativação seria mais pronunciado. Este efeito do grau de conversão sobre a resistência de união é mais pronunciado quando se compara os dois tempos em que foram realizados os ensaios de cisalhamento. Os corpos-de-prova ensaiados após 24 horas da manipulação dos cimentos apresentaram maior resistência de união do que os ensaiados após 10 minutos. A espera de 24 horas possibilita um maior tempo para que a reação de polimerização de processe, aumentando o grau de conversão e possibilitando a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas formadas. As piores propriedades mecânicas dos cimentos resinosos ensaiados aos 10 minutos podem ser confirmadas também pela análise do padrão de fratura. Neste tempo houve uma maior ocorrência de falhas coesivas do cimento resinoso, adesivas e mistas, que estão relacionadas a um polímero menos resistente.

A utilização de cimentos resinosos duais sem fotoativação irá ocorrer sempre que esta não for possível, como nas áreas mais apicais do canal radicular em cimentações de pinos ou em cimentações de restaurações que possuem *coopings* metálicos. Diante dos resultados e das limitações metodológicas deste trabalho, podemos observar que os cimentos resinosos duais não tiveram as suas propriedades mecânicas reduzidas quando não fotoativados, exceto o Panavia F que apresentou menor resistência à tração diametral. Uma importante observação é que este último cimento, conforme já recomenda o fabricante, deve ser utilizado conjuntamente com o ED Primer para apresentar um melhor desempenho. Mesmo diante dos bons resultados nos ensaios de propriedades mecânicas, e baixos valores de tensão de contração, a ausência de fotoativação dos cimentos duais avaliados reduziu os valores de união, que é uma das características mais

interessantes destes materiais frente aos tradicionais cimentos de fosfato de zinco e ionoméricos.

Assim, a fotoativação dos cimentos resinosos, sempre que possível, é importante para aumentar a sua performance. Neste trabalho foi avaliado, além do efeito da utilização da fotoativação, o momento em que esta deve ser realizada. Os resultados mostraram que a fotoativação dos cimentos após cinco minutos, não alterou as propriedades mecânicas e a resistência de união de todos os cimentos duais avaliados, apesar das variações ocorridas no grau de conversão. Entretanto, o tempo de espera de cinco minutos reduziu os valores de tensão produzidos pela contração do cimento. Este último achado é importante, uma vez que pode contribuir para a manutenção da integridade marginal das restaurações. O tempo de cinco minutos foi escolhido para todos os cimentos resinosos avaliados como forma de padronizar o período de espera. Entretanto, este tempo pode variar entre os diversos cimentos resinosos disponíveis no mercado e novos trabalhos são necessários para se determinar um tempo ideal de espera para cada material.

7. Conclusões

Considerando os resultados deste estudo, pode-se concluir que:

- a) A ausência de fotoativação levou aos menores valores de grau de conversão e taxa de polimerização máxima para todos os cimentos resinosos avaliados. A exceção ocorreu para Panavia utilizado com o ED Primer. A espera de cinco minutos previamente à fotoativação aumentou o grau de conversão do Enforce e reduziu a conversão do RelyX ARC e do Panavia F. Entretanto, esta espera reduziu a taxa de polimerização máxima de todos os cimentos avaliados. O uso do ED Primer mostrou-se efetivo em aumentar o grau de conversão do Panavia F, mas só reduziu as taxas de polimerização máximas quando este cimento foi fotoativado.
- b) O modo de ativação da reação de polimerização não influenciou no módulo de elasticidade de nenhum dos cimentos resinosos avaliados, mas teve efeito na resistência à tração diametral do Panavia F, que apresentou menores valores na ausência de fotoativação. O RelyX ARC apresentou os maiores valores de resistência à tração diametral que os outros cimentos quando todos foram fotoativados imediatamente, e o Panavia F os menores valores quando os cimentos não foram fotoativados. A única diferença de módulo de elasticidade encontrada entre os cimentos ocorreu com a fotoativação imediata deles, em que o Panavia F apresentou menores valores que o RelyX ARC.
- c) O modo de ativação não influenciou na resistência máxima à tração. O Panavia F apresentou os menores valores, sendo que os outros cimentos resinosos avaliados não diferiram entre si.
- d) A não fotoativação dos cimentos levou a menor geração de tensões de contração, enquanto que a fotoativação imediata levou aos maiores valores de tensão máxima. Em relação aos cimentos, o RelyX ARC apresentou maiores tensões que o Enforce. O Panavia F apresentou valores intermediários, sem diferença estatística para os demais.

e) A fotoativação dos cimentos, independente do momento em que foi realizada, aumentou a resistência de união. Os RelyX ARC apresentou os maiores valores de união, seguido do Enforce e do Panavia F, que teve os menores valores. Os corpos-de-prova ensaiados após 24 horas apresentaram maior resistência ao ensaio de cisalhamento que os ensaiados após 10 minutos da manipulação dos cimentos.

REFERÊNCIAS¹

Abdalla AI, Davidson CL. Marginal integrity after fatigue loading of ceramic inlay restorations luted with three different cements. *Am J Dent*. 2000; 13(2): 77-80.

Addison O, Marquis PM, Fleming GJ. Resin elasticity and the strengthening of all-ceramic restorations. *J Dent Res*. 2007; 86(6): 519-23.

Alonso RC, Correr GM, Cunha LG, De Moraes Souto Pantoja CA, Puppin-Rontani RM, Sinhorette MA. Modulated photoactivation methods--effect on marginal and internal gap formation of restorations using different restorative composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2007; 82(2): 346-51.

Andrzejewska E. Kinetics of network formation during photopolymerization. *Trans Acad Dent Mater*. 2004; 18: 69-80.

Anseth KS, Wang CM, Bowman CN. Kinetic evidence of reaction diffusion during the polymerization of multi(meth)acrylate monomers. *Macromolecules* 1994; 27(3): 650-5.

Anusavice KJ. *Phillip's Science of Dental Materials*. 11th edition. St. Louis, Missouri, USA: Saunders Elsevier; 2003.

Arrais CA. Influência dos modos de ativação no grau de conversão, resistência e morfologia da interface de união de sistemas de cimentação e adesivos. [Tese] Piracicaba: Faculdade de Odontologia de Piracicaba; 2006.

¹ De acordo com a norma utilizada na FOP/Unicamp, baseada no modelo Vancouver. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o Medline

Arrais CA, Giannini M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effect of curing mode on microtensile bond strength to dentin of two dual-cured adhesive systems in combination with resin luting cements for indirect restorations. *Oper Dent*. 2007; 32(1): 37-44.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. *J Dent Res*. 2001; 80(6): 1570-3.

Barghi N. To silanate or not to silanate: making a clinical decision. *Compend Contin Educ Dent*. 2000; 21(8): 659-62, 664; quiz 666.

Borges GA, de Goes MF, Platt JA, Moore K, de Menezes FH, Vedovato E. Extrusion shear strength between an alumina-based ceramic and three different cements. *J Prosthet Dent*. 2007; 98(3): 208-15.

Borges GA, Sophr AM, de Goes MF, Sobrinho LC, Chan DC. Effect of etching and airborne particle abrasion on the microstructure of different dental ceramics. *J Prosthet Dent*. 2003; 89(5): 479-88.

Bouillaguet S, Troesch S, Wataha JC, Krejci I, Meyer JM, Pashley DH. Microtensile bond strength between adhesive cements and root canal dentin. *Dent Mater*. 2003; 19(3): 199-205.

Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate. US patent 3066112. 1962.

Bowen RL. Use of epoxy resins in restorative materials. *J Dent Res*. 1956; 35: 360-369.

Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dent Mater.* 2005; 21(10): 962-70.

Braga RR, César PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil.* 2002a; 29(3): 257-6.

Braga RR, Ferracane JL, Condon JR. Polymerization contraction stress in dual-cure cements and its effect on interfacial integrity of bonded inlays. *J Dent.* 2002b; 30(7-8): 333-40.

Brunton PA, Christensen GJ, Cheung SW, Burke FJ, Wilson NH. Contemporary dental practice in the UK: indirect restorations and fixed prosthodontics. *Br Dent J.* 2005; 198(2):99-103.

Buonocore MG, Wileman W, Brudevold F. A report on a resin composition capable of bonding to human dentin surfaces. *J Dent Res.* 1956; 35: 846-51.

Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res.* 1955; 34(6): 849-53.

Burke FJ. Trends in indirect dentistry: 3. Luting materials. *Dent Update.* 2005; 32(5): 251-4, 257-8, 260.

Camacho GB, Gonçalves M, Nonaka T, Osório AB. Fracture strength of restored premolars. *Am J Dent.* 2007; 20(2): 121-4.

Caughman WF, Chan DC, Rueggeberg FA. Curing potential of dual-polymerizable resin cements in simulated clinical situations. *J Prosthet Dent.* 2001; 86(1): 101-6.

Charton C, Falk V, Marchal P, Pla F, Colon P. Influence of Tg, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Dent Mater.* 2007; 23(11): 1447-59.

Chen YC, Ferracane JL, Pahl AS. A pilot study of a simple photon migration model for predicting depth of cure in dental composite. *Dent Mater.* 2005; 21(11): 1075-86.

Clewell DH. Scattering. of Light by Pigment Particles. *J Opt Soc Amer.* 1941; 31, 521-27.

Creugers NH, Käyser AF, Van't Hof MA. A meta-analysis of durability data on conventional fixed bridges. *Community Dent Oral Epidemiol.* 1994; 22(6): 448-52.

Cunha LG, Alonso RC, Pfeifer CS, Correr-Sobrinho L, Ferracane JL, Sinhoret MA. Modulated photoactivation methods: Influence on contraction stress, degree of conversion and push-out bond strength of composite restoratives. *J Dent.* 2007; 35(4): 318-24.

Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF, Giudici R. Polymerization kinetics of pre-heated composite. *J Dent Res.* 2006; 85(1): 38-43.

Davy KW, Kalachandra S, Pandain MS, Braden M. Relationship between composite matrix molecular structure and properties. *Biomaterials.* 1998; 19(22): 2007-14.

De Munck J, Van Landuyt K, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M *et al.* A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. *J Dent Res.* 2005; 84(2): 118-32.

Diaz-Arnold AM, Dunne JT, Jones AH. Microhardness of provisional fixed prosthodontic materials. J Prosthet Dent. 1999; 82(5): 525-8.

El-Badrawy WA, El-Mowafy OM. Chemical versus dual curing of resin inlay cements. J Prosthet Dent. 1995; 73(6): 515-24.

Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. Dent Mater. 2001; 17(3): 221-9.

Faria e Silva AL, Arias VG, Soares LE, Martin AA, Martins LR. Influence of Fiber-post Translucency on the Degree of Conversion of a Dual-cured Resin Cement. J Endod. 2007; 33(3): 303-5.

Faria e Silva AL, Lima DA, de Souza GM, dos Santos CT, Paulillo LA. Influence of additional adhesive application on the microtensile bond strength of adhesive systems. Oper Dent. 2006; 31(5): 562-8.

Feilzer AJ, Dauvillier BS. Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites. J Dent Res. 2003, 82(10):824-8.

Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. J Dent Res. 1987; 66(11):1636-9.

Feng L, Suh BI. A mechanism on why slower polymerization of a dental composite produces lower contraction stress. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2006a; 78(1): 63-9.

Feng L, Suh BI. The effect of curing modes on polymerization contraction stress of a dual cured composite. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2006b; 76(1): 196-202.

Foxton RM, Pereira PN, Nakajima M, Tagami J, Miura H. Durability of the dual-cure resin cement/ceramic bond with different curing strategies. *J Adhes Dent.* 2002; 4(1): 49-59.

Fusayama T, Nakamura M, Kurosaki N, Iwaku M. Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin. *J Dent Res.* 1979; 58(4): 1364-70.

Gauthier MA, Stangel I, Ellis TH, Zhu XX. Oxygen inhibition in dental resins. *J Dent Res.* 2005; 84(8): 725-9.

Gladys S, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Evaluation of esthetic parameters of resin-modified glass-ionomer materials and a polyacid-modified resin composite in Class V cervical lesions. *Quintessence Int.* 1999; 30(9): 607-14.

Gonçalves F, Pfeifer CS, Meira JB, Ballester RY, Lima RG, Braga RR. Polymerization stress of resin composites as a function of system compliance. *Dent Mater.* no prelo 2008.

Habekost LV, Camacho GB, Demarco FF, Powers JM. Tensile bond strength and flexural modulus of resin cements - influence on the fracture resistance of teeth restored with ceramic inlays. *Oper Dent.* 2007; 32(5): 488-95.

Harashima I, Nomata T, Hirasawa T. Degree of conversion of dual-cured composite luting cements. *Dent Mater J.* 1991; 10: 8-17.

Ikemura K, Endo T. Effect on adhesion of new polymerization initiator systems comprising 5-monosubstituted barbituric acids, aromatic sulfinic amides, and tert-butyl peroxy maleic acid in dental adhesive resin. *J Applied Polymer Sci.* 1999; 72(13): 1655-68.

Imamura GM, Reinhardt JW, Boyer DB, Swift EJ Jr. Enhancement of resin bonding to heat-cured composite resin. *Oper Dent.* 1996; 21(6): 249-56.

Jacobsen PH, Rees JS. Luting agents for ceramic and polymeric inlays and onlays. *Int Dent J.* 1992; 42(3): 145-9.

Jacobsen T, Söderholm KJ. Some effects of water on dentin bonding *Dent Mater.* 1995; 11(2): 579-585.

Kanca J 3rd. Improving bond strength through acid etching of dentin and bonding to wet dentin surfaces. *J Am Dent Assoc.* 1992; 123(9): 35-43.

Kanca J3rd., Suh BI. Pulse activation: reducing resin-based composite contraction stresses at the enamel cavosurface margins. *Am J Dent.* 1999; 12(3): 107-112.

Kim KH, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent.* 2002; 87(6): 642-9.

Krämer N, Lohbauer U, Frankenberger R. Adhesive luting of indirect restorations. *Am J Dent.* 2000; 13(Spec No): 60D-76D.

Kugel G, Ferrari M. The science of bonding: from first to sixth generation. *J Am Dent Assoc.* 2000; 131 (Suppl): 20S-25S.

Kumbuloglu O, Lassila LVJ, User A, Vallittu PK. A study of the physical and chemical properties of four resin composites luting cements. *Int J Prosthodont*. 2004; 17(3): 357-63.

Lal J, Green R. Effect of amine accelerators on the polymerization of methyl methacrylate with benzoyl peroxide. *J Polym Sci*. 1955; 17: 403-409.

Lassila LV, Tanner J, Le Bell AM, Narva K, Vallittu PK. Flexural properties of fiber reinforced root canal posts. *Dent Mater*. 2004; 20(1): 29-36.

Leinfelder KF. Indirect posterior composite resins. *Compend Contin Educ Dent*. 2005; 26(7): 495-503; quiz 4, 27.

Li J, Li H, Fok SL. A mathematical analysis of shrinkage stress development in dental composite restorations during resin polymerization. *Dent Mater*. no prelo 2008.

Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent Mater*. 2001; 17(6): 504-11.

Lu H, Mehmood A, Chow A, Powers JM. Influence of polymerization mode on flexural properties of esthetic resin luting agents. *J Prosthet Dent*. 2005; 94(6): 549-54.

Lund RG, Ogliari FA, Lima GS, Del-Pino FA, Pelzhold CL, Piva E. Diametral tensile strength of two brazilian resin-modified glass ionomers cements: influence of the power/liquid ratio. *Braz J Oral Sci*. 2007; 6(21): 1353-1356.

Magne P, Douglas WH. Rationalization of esthetic restorative dentistry based on biomimetics. *J Esthet Dent*. 1999; 11(1): 5-15.

Mak YF, Lai SC, Cheung GS, Chan AW, Tay FR, Pashley DH. Micro-tensile bond testing of resin cements to dentin and an indirect resin composite. *Dent Mater.* 2002; 18(8): 609-21.

Monticelli F, Toledano M, Tay FR, Cury AH, Goracci C, Ferrari M. Post-surface conditioning improves interfacial adhesion in post/core restorations. *Dent Mater.* 2006; 22(7): 602-9.

Monticelli F, Toledano M, Tay FR, Sadek FT, Goracci C, Ferrari M. A simple etching technique for improving the retention of fiber posts to resin composites. *J Endod.* 2006b; 32(1): 44-7.

Moura JS, Lima EM, Paes Leme AF, Del Bel Cury AA, Tabchoury CP, Cury JA. Effect of luting cement on dental biofilm composition and secondary caries around metallic restorations in situ. *Oper Dent.* 2004 Sep-Oct;29(5):509-14.

Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res.* 1982; 16: 265-73.

Nakabayashi N, Saimi Y. Bonding to intact dentin. *J Dent Res.* 1996; 75(9): 1706-15.

Odian G. Principles of polymerization. New York: MacGraw Hill; 1982.

Ogliari FA, Ely C, Petzhold CL, Demarco FF, Piva E. Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin. *J Dent.* 2007; 35(7): 583-7.

Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater.* 1999; 15(2): 120-127.

Pashley DH, Carvalho RM, Sano H, Nakajima M, Yoshiyama M, Shono Y *et al.* The microtensile bond test: a review. *J Adhes Dent.* 1999; 1(4): 299-309.

Pereira SG, Osorio R, Toledano M, Nunes TG. Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins. *Dent Mater.* 2005; 21(9): 823-30.

Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. *J Dent Res.* 2005; 84(7): 659-62.

Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci.* 1997; 105(2): 97-116.

Pfeifer C, Shih D, Braga RR. Compatibility of dental adhesives and dual-cure cements. *Am J Dent.* 2003; 16(4): 235-8.

Pfeifer CS, Braga RR, Ferracane JL. Pulse-delay curing: influence of initial irradiance and delay time on shrinkage stress and microhardness of restorative composites. *Oper Dent.* 2006; 31(5): 610-5.

Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, Leloup G. The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. *J Biomed Mater Res.* 1999; 48(5): 675-81.

Phrukkanon S, Burrow MF, Tyas MJ. The influence of cross-sectional shape and surface area on the microtensile bond test. *Dent Mater.* 1998; 14(3): 212-21.

Placido E, Meira JB, Lima RG, Muench A, de Souza RM, Ballester RY. Shear versus micro-shear bond strength test: a finite element stress analysis. *Dent Mater.* 2007; 23(9): 1086-92.

Raigrodski AJ. All-ceramic full-coverage restorations: concepts and guidelines for material selection. *Pract Proced Aesthet Dent.* 2005; 17(4): 249-56; quiz 58.

Rosa BT, Perdigão J. Bond strengths of nonrinsing adhesives. *Quintessence Int.* 2000; 31(5): 353-8.

Rueggeberg FA, Caughman WF. The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements. *Oper Dent.* 1993; 18(2):48-55.

Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater.* 1990; 6(4): 241-9.

Sadek FT, Goracci C, Cardoso PE, Tay FR, Ferrari M. Microtensile bond strength of current dentin adhesives measured immediately and 24 hours after application. *J Adhes Dent.* 2005; 7(4): 297-302.

Sadek FT, Monticelli F, Muench A, Ferrari M, Cardoso PE. A novel method to obtain microtensile specimens minimizing cut flaws. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2006; 78(1): 7-14.

Sahafi A, Peutzfeldt A, Asmussen E, Gotfredsen K. Bond strength of resin cement to dentin and to surface-treated posts of titanium alloy, glass fiber, and zirconia. *J Adhes Dent.* 2003; 5(2): 153-62.

Sahafi A, Peutzfeldt A, Asmussen E, Gotfredsen K. Retention and failure morphology of prefabricated posts. *Int J Prosthodont.* 2004; 17(3): 307-12.

Salz U, Zimmermann J, Salzer T. Self-curing, self-etching adhesive cement systems. *J Adhes Dent*. 2005; 7(1):7-17.

Sano H, Shono T, Sonoda H, Takatsu T, Ciucchi B, Carvalho RM *et al*. Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength – evaluation of a micro-tensile bond test. *Dent Mater*. 1994; 10(4): 236-40.

Sen D, Poyrazoglu E, Tuncelli B, Göller G. Shear bond strength of resin luting cement to glass-infiltrated porous aluminum oxide cores. *J Prosthet Dent*. 2000; 83(2): 210-5.

Sharp LJ, Yin R, Kang WH, Suh BI. Comparison of Curing of Resin Cements. IADR/AADR/CADR 83rd General Session. Baltimore, United States: IADR. 2005 (abstract 1847).

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2002; 23(8): 1819-29.

Sigemori RM, Reis AF, Giannini M, Paulillo LA. Curing depth of a resin-modified glass ionomer and two resin-based luting agents. *Oper Dent*. 2005; 30: 185-9.

Soares CJ, da Silva NR, Fonseca RB. Influence of the feldspathic ceramic thickness and shade on the microhardness of dual resin cement. *Oper Dent*. 2006; 31(3): 384-9.

Soares CJ, Giannini M, Oliveira MT, Paulillo LA, Martins LR. Effect of surface treatments of laboratory-fabricated composites on the microtensile bond strength to a luting resin cement. *J. Appl. Oral Sci*. 2004; 12(1): 45-50.

Soares CJ, Soares PV, Pereira JC, Fonseca RB. Surface treatment protocols in the cementation process of ceramic and laboratory-processed composite restorations: a literature review. *J Esthet Restor Dent*. 2005; 17(4) :224-35.

Soh MS, Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent*. 2004; 32(4): 321-6.

Sorensen JA, Munksgaard EC. Relative gap formation of resin-cemented ceramic inlays and dentin bonding agents. *J Prosthet Dent*. 1996; 76(4): 374-8.

Stavridakis MM, Kakaboura AI, Krejci I. Degree of remaining C=C bonds, polymerization shrinkage and stresses of dual-cured core build-up resin composites. *Oper Dent*. 2005; 30(4): 443-52.

Suh BI, Feng L, Pashley DH, Tay FR. Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically-cured or dual-cured composites. Part III. Effect of acidic resin monomers. *J Adhes Dent*. 2003; 5(4): 267-82.

Swift EJ Jr., May KN Jr., Wilder AD Jr. Effect of polymerization mode on bond strengths of resin adhesive/cement systems. *J Prosthodont*. 1998; 7(4): 256-60.

Swift EJ Jr., Perdigão J, Combe EC, Simpson CH 3rd, Nunes MF. Effects of restorative and adhesive curing methods on dentin bond strengths. *Am J Dent*. 2001; 14(3): 137-40.

Taira Y, Yoshida K, Matsumura H, Atsuta M. Phosphate and thiophosphate primers for bonding prosthodontic luting materials to titanium. *J Prosthet Dent*. 1998; 79(4): 384-8.

Tao L, Pashely DH, Boyd L. Effect of different types of smear layers on dentin and enamel shear bond strengths. *Dent Mater.* 1988; 4(4): 208-16.

Tay FR, Gwinnett AJ, Wei SH. Micromorphological spectrum from overdrying to overwetting acid-conditioned dentin in water-free acetone-based, single-bottle primer/adhesives. *Dent Mater.* 1996a; 12(4): 236-44.

Tay FR, Gwinnett AJ, Wei SH. The overwet phenomenon: a transmission electron microscopic study of surface moisture in the acid-conditioned, resin-dentin interface. *Am J Dent.* 1996b; 9(4): 161-6.

Tay FR, King NM, Suh BI, Pashley DH. Effect of delayed activation of light-cured resin composites on bonding of all-in-one adhesives. *J Adhes Dent.* 2001; 3(3): 207-25

Tay FR, Loushine RJ, Lambrechts P, Weller RN, Pashley DH. Geometric factors affecting dentin bonding in root canals: a theoretical modeling approach. *J Endod.* 2005; 31(8): 584-9.

Tay FR, Pashley DH, Garcia-Godoy F, Yiu CK. Single-step, self-etch adhesives behave as permeable membranes after polymerization. Part II. Silver tracer penetration evidence. *Am J Dent.* 2004; 17(5): 315-22.

Tay FR, Pashley DH, Peters MC. Adhesive permeability affects composite coupling to dentin treated with a self-etch adhesive. *Oper Dent.* 2003; 28(5): 610-21.

Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-step adhesives are permeable membranes. *J Dent.* 2002; 30(7-8): 371-82.

Tay FR, Pashley DH. Have dentin adhesives become too hydrophilic? *J Can Dent Assoc.* 2003, 69 (11): 726-31.

Tompson VP, Rekow DE. Dental ceramics and the molar crown testing ground. *J. Appl. Oral Sci.* 2004; 12(spec. issue): 26-36.

Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials.* 2007; 28(26): 3757-85.

Van Noort R, Cardew GE, Howard IC, Noroozi S. The effect of local interfacial geometry on the measurement of the tensile bond strength to dentin. *J Dent Res.* 1999; 70(5): 889-93.

Vano M, Goracci C, Monticelli F, Tognini F, Gabriele M, Tay FR et al. The adhesion between fibre posts and composite resin cores: the evaluation of microtensile bond strength following various surface chemical treatments to posts. *Int Endod J.* 2006; 39(1): 31-9.

Velarde ME, Miller MB, Marinõ KL, Diaz CP, Iglesias LR, Olivares G. Hardness of Dual-Cure Resin Cements Using Three Polymerization Methods. IADR/AADR/CADR 83rd General Session. Baltimore, United States: IADR. 2005 (abstract 0534).

Verluis A, Tantbirojn D, Douglas WH. Why do shear bond tests pull out dentin? *J Dent Res.* 1997; 76(6): 1298-307.

Wassell RW, Walls AW, McCabe JF. Direct composite inlays versus conventional composite restorations: three-year clinical results. *Br Dent J.* 1995; 179(9): 343-9.

Watanabe I, Nakabayashi N, Pashley DH. Bonding to ground dentin by a phenyl-P self-etching primer. J Dent Res. 1994; 73(6): 1212-20.

Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. Dent Mater. 2005; 21(1): 27-35.

Yamauchi J, Study of dental adhesive containing phosphoric acid methacrylate monomer. Jap J Dent Mater. 1986; 5(2): 144–154.

Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, *et al.* Comparative study on adhesive performance of functional monomers. J Dent Res. 2004; 83(6): 454–458.